

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158258

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

C08G 63/19
 C08G 63/20
 C08J 5/18
 C09K 19/38
 G02F 1/13
 // C08L 67/00

(21)Application number : 09-327366

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.1997

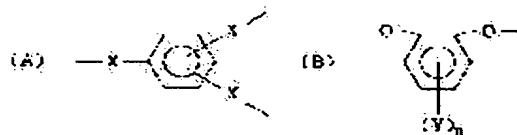
(72)Inventor : HOSAKI KENJI
 KUMAGAI YOSHIHIRO
 KAMINADE TADAHIRO

(54) OPTICAL FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare an optical film of which the glassy fixation of liq. crystal alignment properties and alignment state is easy and which is excellent in capability of retaining the liq. crystal alignment state and is suitable for application in optical elements.

SOLUTION: A liq. crystalline substance which exhibits a twisted nematic alignment in the liq. crystal state and contains, as the essential component, a nematic liq. crystalline polyester having structural units represented by formulas (A) and (B) as essential structural units, being in a glassy state at a temp. lower than the liq. crystal transition point, and having a logarithmic viscosity η [measured in a phenol/tetrachloroethane mixed solvent (wt. ratio of 60/40) at 30° C] of 0.04–0.4 dl/g is formed into a film. In the formulas, each X is independently O or C=O; each Y is independently F, Cl, Br, or a 1–4C alkyl; and (n) is 0 or 1.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

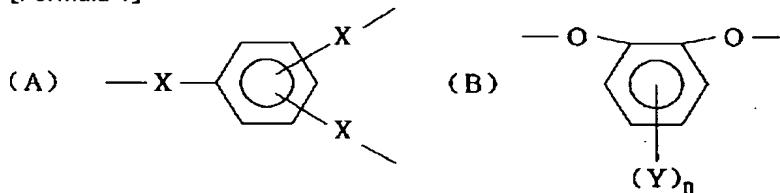
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the logarithm which have a structural unit (A) show below, and (B) as an indispensable structural unit, and presented a vitreous state in temperature low than the liquid crystal transition point, and measured at 30 degrees C among a phenol / tetrachloroethane mixed solvent (weight ratios 60/40) — the optical film characterize by to be substantially form from the liquid crystallinity material with which viscosity eta can twist liquid crystallinity polyester of 0.04 – 0.4 dl/g in the state of the liquid crystal which it have as an indispensable component, and carry out nematic orientation.

[Formula 1]



However, X shows O or C=O independently. Moreover, Y expresses the radical independently chosen from the alkyl group of F, Cl, Br, and carbon numbers 1–4. Furthermore, n is 0 or 1.

[Claim 2] An optical film according to claim 1 whose liquid crystallinity material is torsion nematic liquid crystallinity polyester which has a radical [optical activity / in a molecule of this liquid crystallinity polyester].

[Claim 3] An optical film according to claim 1 whose liquid crystallinity polyester concerned it is the constituent with which liquid crystallinity material becomes substantial from liquid crystallinity polyester and an optically active compound, and is nematic liquid crystallinity polyester.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-158258

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 63/19

C 0 8 G 63/19

63/20

63/20

C 0 8 J 5/18

CFD

C 0 8 J 5/18

CFD

C 0 9 K 19/38

C 0 9 K 19/38

G 0 2 F 1/13

500

G 0 2 F 1/13

500

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 55 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-327366

(71)出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72)発明者 稲崎 達二

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 熊谷 吉弘

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 上嶽 忠広

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

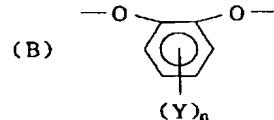
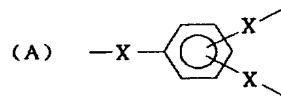
(74)代理人 弁理士 斎藤 武彦 (外1名)

(54)【発明の名称】 光学フィルム

(57)【要約】

【課題】 液晶配向性および配向状態のガラス固定化が容易でかつ液晶配向状態の保持能力に優れ、光学素子への応用に好適な新規光学フィルムを提供する。

【解決手段】 下記に示す構造単位(A)および(B)を必須構造単位として有し、液晶転移点より低い温度においてはガラス状態を呈し、かつフェノール/テトラク*



但しXは、独立に○またはC=Oを示す。またYは独立にF、Cl、Brおよび炭素数1から4のアルキル基か

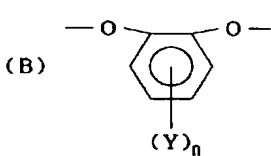
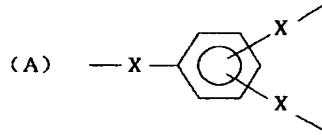
*ロロエタン混合溶媒(重量比60/40)中、30℃で測定した対数粘度 η が0.04~0.4dl/gのネマチック液晶性ポリエステルを必須成分として有する液晶状態でねじれネマチック配向する液晶性物質をフィルム化する。

【化1】

ら選ばれる基を表す。さらにnは0または1である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記に示す構造単位(A)および(B)を必須構造単位として有し、液晶転移点より低い温度においてはガラス状態を呈し、かつフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比60/40)中、30°Cで*



但しXは、独立にOまたはC=Oを示す。またYは独立にF、Cl、Brおよび炭素数1から4のアルキル基から選ばれる基を表す。さらにnは0または1である。

【請求項2】 液晶性物質が該液晶性ポリエステルの分子中に光学活性な基を有するねじれネマチック液晶性ポリエステルである請求項1記載の光学フィルム。

【請求項3】 液晶性物質が液晶性ポリエステルと光学活性化合物とから実質的になる組成物であって、当該液晶性ポリエステルがネマチック液晶性ポリエステルである請求項1記載の光学フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶配向性および配向状態のガラス固定化が容易でかつ液晶配向状態の保持能力に優れ、光学素子への応用に好適な新規光学フィルムに関する。

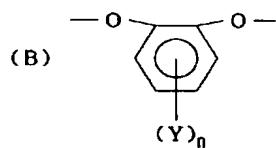
【0002】

【従来の技術】 高分子液晶は、高弾性、高剛性、耐熱性、成形性の良さといった力学的特性を利用して高性能材料分野において種々開発され、商品化も成されている。また高分子液晶は、液晶の持つ構造的かつ光学的な異方性と高分子に由来する配向の固定化能を兼ね備える性質を持っていることは周知である。近年では、当該性質を利用して高分子液晶を例えれば液晶表示素子用光学部材などの機能性材料分野に用いるための研究開発が活発に成されている。

【0003】 ここで高分子液晶の持つ光学的異方性を最大限活用するためには、液晶分子を十分に配向させる必要がある。液晶分子の配向性を高めるためには、高分子液晶の構造単位が2官能性化合物から得られる構造単位であり、これらの構造単位が互いに直線上に配置するような分子構造をとることが好ましい。このような観点から、光学素子に用いられているねじれネマチック配向を固定化した高分子液晶としては、特許第2592694号、特許第2592701号などに示されているように2官能性化合物から得られる構造単位のみから構成されている。しかしながらこれらの高分子液晶から作製された光学素子は、ガラス転移点以上の温度で外力が加わった場合、配向が乱れてしまい配向保持能という点では十

*測定した対数粘度 η が0.04~0.4dl/gの液晶性ポリエステルを必須成分として有する液晶状態でねじれネマチック配向する液晶性物質から実質的に形成されることを特徴とする光学フィルム。

【化1】



分ではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、液晶配向のガラス固定化が容易でかつ配向保持能に優れた高分子液晶を見出し、当該高分子液晶を用いたフィルムを開発することにより上記課題を解決するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、主鎖をなす高分子鎖に特定の構造単位を導入した液晶性ポリエステルを用いて、フィルム化することにより、配向能、配向保持能に優れる新たな光学フィルムを発明した。すなわち本発明は、第1に、下記に示す構造単位(A)および(B)を必須構造単位として有し、液晶転移点より低い温度においてはガラス状態を呈し、かつフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比60/40)中、30°Cで測定した対数粘度 η が0.04~0.4dl/gの液晶性ポリエステルを必須成分として有する液晶状態でねじれネマチック配向する液晶性物質から実質的に形成されることを特徴とする光学フィルムに関する。また本発明の第2は、液晶性物質が該液晶性ポリエステルの分子中に光学活性な基を有するねじれネマチック液晶性ポリエステルである上記第1の光学フィルムに関する。さらに本発明の第3は、液晶性物質が液晶性ポリエステルと光学活性化合物とから実質的になる組成物であって、当該液晶性ポリエステルがネマチック液晶性ポリエステルである上記第1の光学フィルムに関する。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明に供される液晶性物質は、液晶転移点以下においてガラス状態を呈し、下記(A)および(B)で示される構造単位を必須構造単位として有し、かつフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(重量比60/40)中、30°Cで測定した対数粘度 η が0.04~0.4dl/gである液晶性ポリエステルを必須成分として有する液晶状態でねじれネマチック配向するものである。当該液晶性ポリエステルにおける構造単位(A)および(B)以外の構造単位は上記条件を満足する限り特に限定されるものではない。

【0007】本発明に供される液晶性物質としてはより具体的には

① 構造単位（A）および（B）を必須構造単位として有するネマチック液晶性ポリエステルと光学活性な低分子化合物との組成物、

② 構造単位（A）および（B）を必須構造単位として有するネマチック液晶性ポリエステルと光学活性な高分子化合物との組成物、

③ 構造単位（A）および（B）を必須構造単位として有すると共に、分子中に光学活性な基を有するねじれネマチック液晶性ポリエステル
がある。なお上記①および②におけるネマチック液晶性ポリエステルは、液晶状態においてねじれ構造のないネマチック配向を形成するものである。

【0008】先ず、構造単位（A）および（B）について説明する。構造単位（A）は、トリメチシン酸（1）

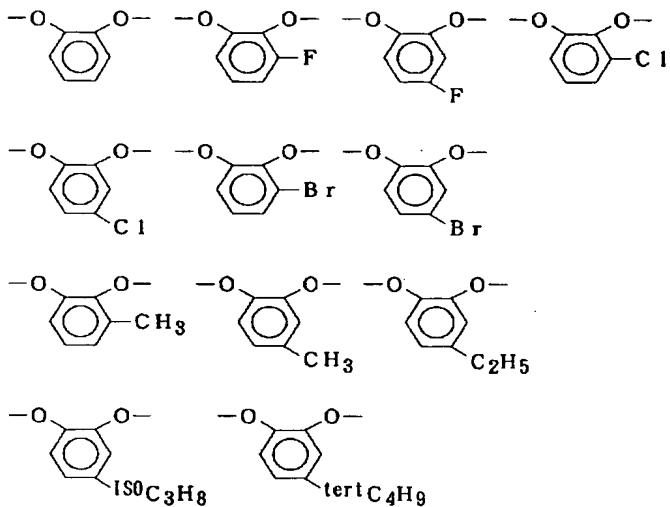
【0008】先ず、構造単位(A)および(B)について説明する。構造単位(A)は、トリメシン酸(1, *)

* 3, 5-ベンゼントリカルボン酸)、トリメルティック酸(1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸)、フロログリシノール(1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン)およびこれらの誘導体から形成される構造単位である。本発明では特にトリメシン酸およびその誘導体から形成される単位が好ましい。

【0009】構造単位（A）は、液晶性ポリエステルを構成する構造単位中、通常0.05～1.5モル%、好ましくは0.10～7.5モル%、特に好ましくは0.20～5モル%含まれる。0.05モル%より少ない場合、配向保持能の向上は得られない恐れがある。また1.5モル%より多い場合には、配向能が著しく低下する恐れがある。構造単位（B）は、カテコールおよびその誘導体から形成される構造単位である。具体的には、

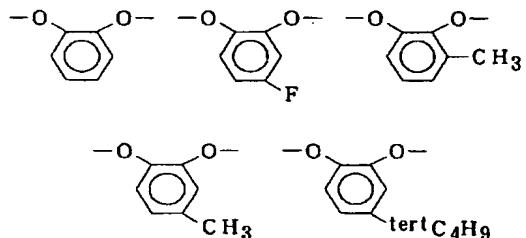
[0010]

【化2】



【0011】などを挙げることができる。これらの中で
も特に

※ [化3]



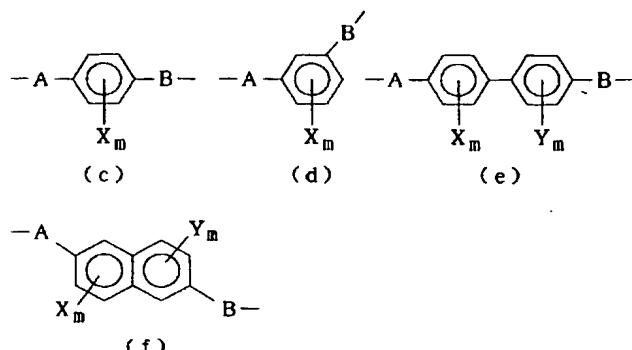
【0013】が好ましい。構造単位（B）は、液晶性ポリエステルを構成する構造単位中、通常4.5～6.0モル%、好ましくは6～6.0モル%含む。4.5モル%より少ない場合、液晶配向のガラス固定化ができない恐れがある。ここで上記ネマチック液晶性ポリエステルは、上記構造単位（A）および（B）を必須構造単位とし

て、当該構造単位を主鎖をなす結合中に含まれているものであれば他の構造単位は特に限定されない。ポリエステル構造を形成しうる適宜の構造単位が用いられる。構造単位(A)および(B)以外の構造単位としては、例

50 香族系構造単位を挙げることができる。

[0014]

* * 【化4】



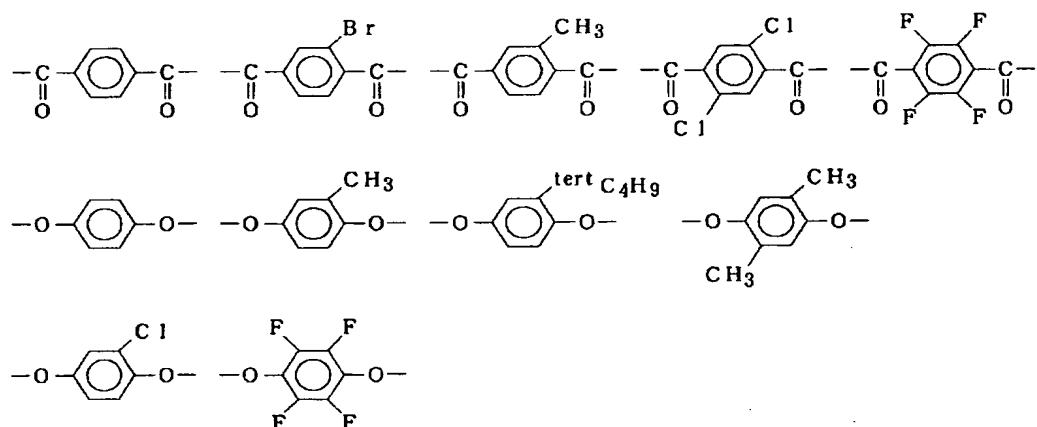
【0015】上記化学式中、AおよびBは各々カルボニル結合(C=O)または酸素(O)を示し、同一でも異なってもよい。またX、Yは各々水素、F、Cl、Brおよび炭素数1~4のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などを挙げることができる)からなる群から選ばれ、同一でも異なってもよく、mおよびnは0~4の整数を示し、同一でも異なってもよい。

【0016】これらの構造単位は、テレフタル酸またはその誘導体、置換テレフタル酸またはその誘導体、ヒドロキノンまたはその誘導体、置換ヒドロキノンまたはその誘導体、4-ヒドロキシ安息香酸またはその誘導体、置換4-ヒドロキシ安息香酸またはその誘導体、イソフタル酸またはその誘導体、置換イソフタル酸またはその誘導体、レゾルシノールまたはその誘導体、置換レゾルシノールまたはその誘導体、3-ヒドロキシ安息香酸ま

※たはその誘導体、置換3-ヒドロキシ安息香酸またはその誘導体、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸またはその誘導体、置換4, 4'-ビフェニルジカルボン酸またはその誘導体、4, 4'-ビフェノールまたはその誘導体、4, 4'-置換ビフェノールまたはその誘導体、4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸またはその誘導体、置換4'-ヒドロキシ-4-ビフェニルカルボン酸またはその誘導体、2, 6-ナフタレンジカルボン酸またはその誘導体、置換2, 6-ナフタレンジカルボン酸またはその誘導体、2, 6-ナフタレンジオールまたはその誘導体、置換2, 6-ナフタレンジオールまたはその誘導体、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸またはその誘導体、置換6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸またはその誘導体から形成される単位であり、具体的には次のような単位を例示できる。

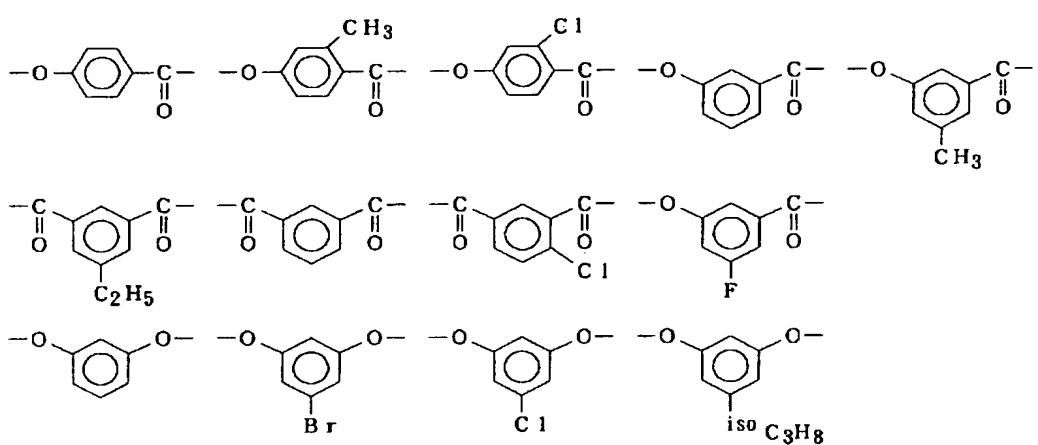
[0017]

【化5】



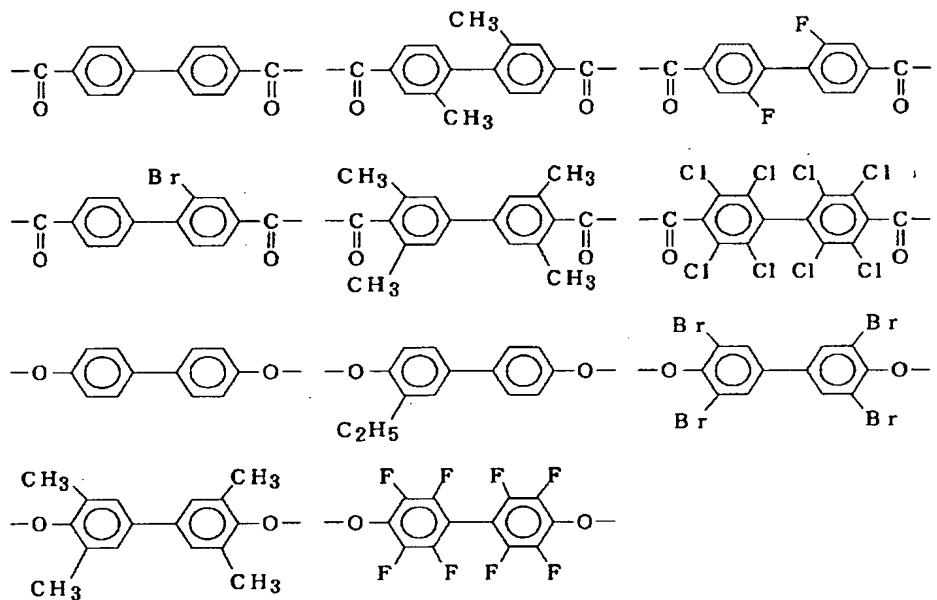
[0018]

【化6】



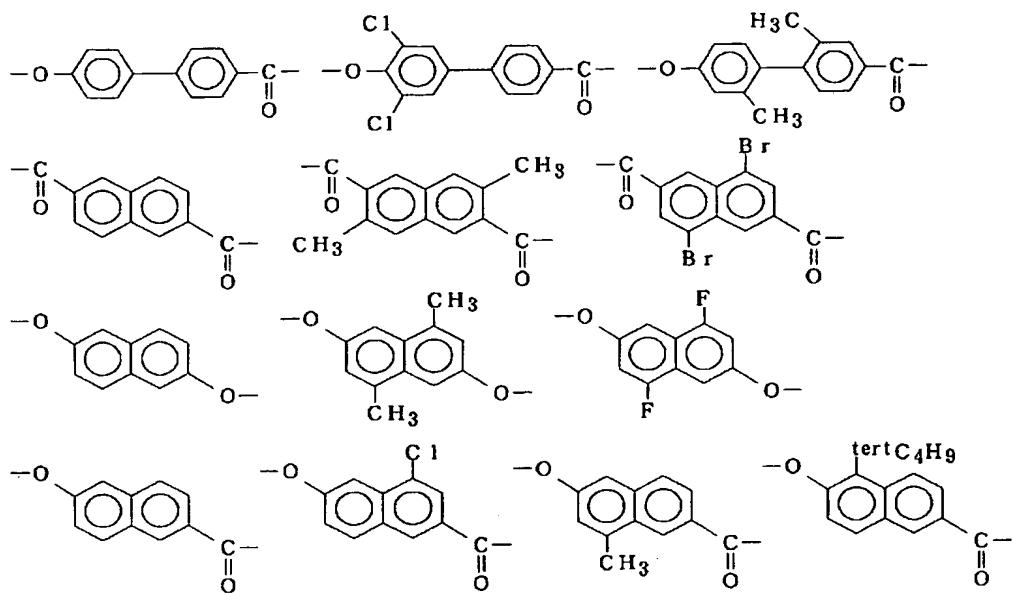
【0019】

* * 【化7】



【0020】

【化8】

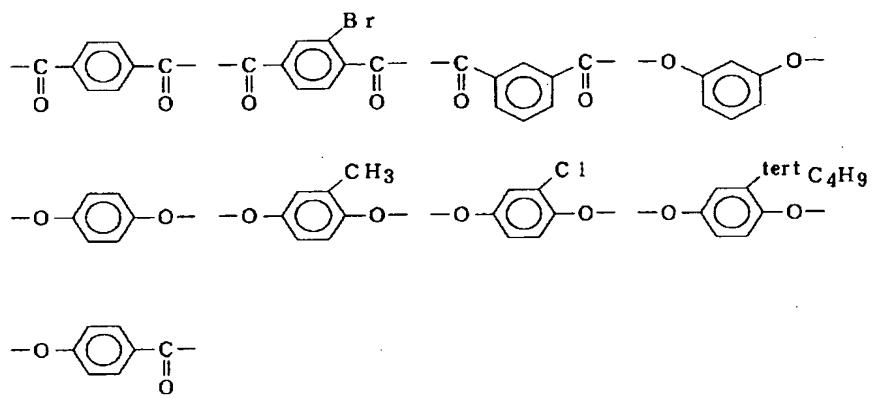


【0021】これらの中でも、

【0022】

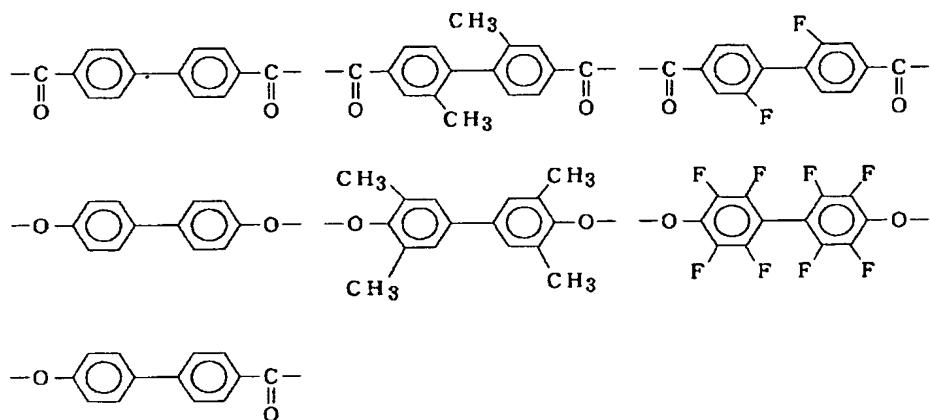
* 【化9】

*



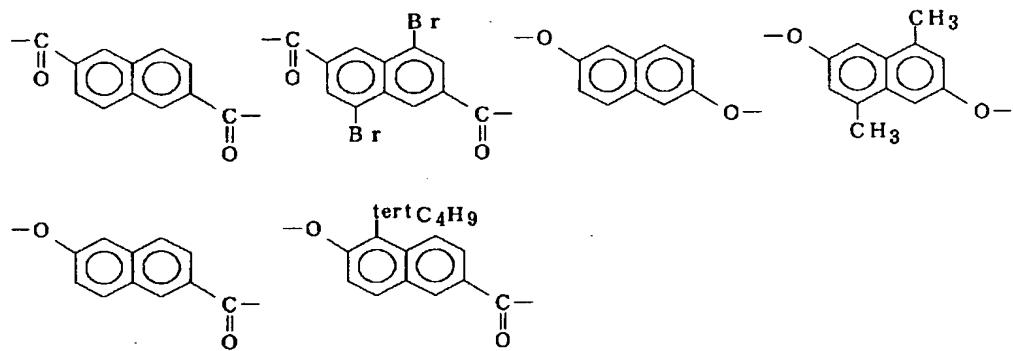
【0023】

【化10】



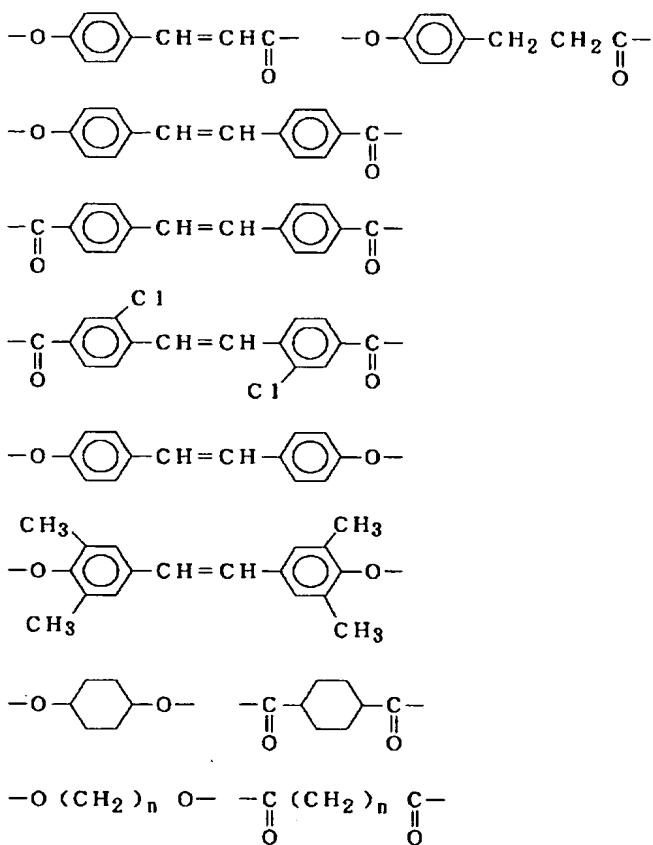
【0024】

* * 【化11】



【0025】がネマチック液晶性ポリエステルを構成する構造単位として好適である。さらに上記構造単位以外として、

【0026】
30 【化12】



(nは2~12の整数を示す)

【0027】などの構造単位もネマチック液晶性ポリエステルを構成する当該単位として好適である。ここでネマチック液晶性ポリエステルとしては、上述の如き、

(ア) 構造単位(A)であるトリメシン酸から誘導される単位(以下、トリメシン酸構造単位とよぶ)、

(イ) 構造単位(B)であるカテコール類から誘導される単位(以下、カテコール構造単位とよぶ)、(ウ)

ジカルボン酸類より誘導される単位(以下、ジカルボン酸構造単位とよぶ)、(エ) カテコール以外のジオール類より誘導される単位(以下、ジオール構造単位といふ)、(オ) 一つの構造単位中にカルボキシル基と水酸基を同時にもつオキシカルボン酸類より誘導される単位(以下、オキシカルボン酸構造単位とよぶ)、などから通常構成される。

【0028】当該ポリエステルの構造としては、(ア)+(イ)+(ウ)型、(ア)+(イ)+(ウ)+(エ)型、(ア)+(イ)+(ウ)+(オ)型、(ア)+(イ)+(ウ)+(エ)+(オ)型などを挙げることができる。

【0029】ネマチック液晶性ポリエステル中に占める

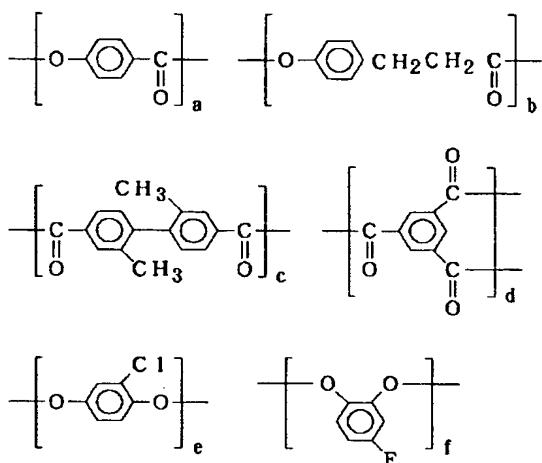
各構造単位の割合は、当該ポリエステルを構成する構造単位により各構造単位の割合の最適値は異なるため一概には言えない。通常ジオール構造単位とカテコール構造単位の官能基数の総和とジカルボン酸構造単位とトリメシン酸構造単位の官能基数の総和の比としては、通常0.90~1.20の範囲、好ましくは0.95~1.10の範囲、特に好ましくは1.00~1.05の範囲である。またトリメシン酸構造単位のジカルボン酸単位とトリメシン酸単位の総和に占める割合は、通常0.5~30モル%の範囲、好ましくは1.0~15モル%の範囲、特に好ましくは2.0~10モル%の範囲である。またカテコール構造単位のジオール構造単位とカテコール構造単位の総和に占める割合は、通常30~100モル%の範囲、好ましくは40~100モル%の範囲である。さらにヒドロキシカルボン酸構造単位の全構造単位に占める割合としては、通常0~60モル%の範囲、好ましくは0~50モル%の範囲、特に好ましくは0~40モル%の範囲である。ここで本発明に供することのできる好適なネマチック液晶性ポリエステルの具体的な構造を以下に例示する。なお本発明は、以下のポリ

(a、b、c、d、e、fは各々モル組成比を示す)

*【化15】

【0034】*

(構造式3)



【0035】(2e+2f)/(2c+3d)=0.9~1.0

0~1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好
ましくは1.00~1.05d/(c+d)=0.005~0.30、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1
0

f/(e+f)=0.3~1.0、好ましくは0.4~

a/b=100/0~0/100

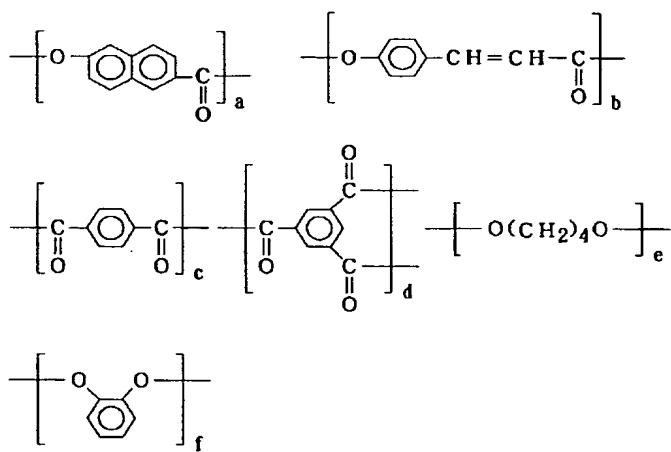
(a+b)/(a+b+c+d+e+f)=0~0.6

(a、b、c、d、e、fは各々モル組成比を示す)

【0036】

【化16】

(構造式4)



【0037】(2e+2f)/(2c+3d)=0.9

0~1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好
ましくは1.00~1.05d/(c+d)=0.005~0.30、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1
0

f/(e+f)=0.3~1.0、好ましくは0.4~

1.0

a/b=100/0~0/100

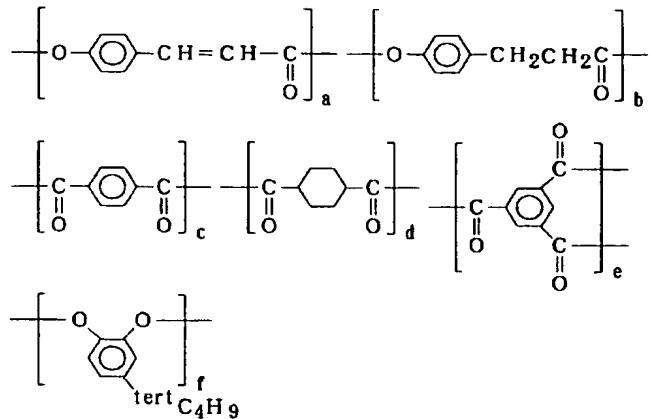
(a+b)/(a+b+c+d+e+f)=0~0.6

(a、b、c、d、e、fは各々モル組成比を示す)

【0038】

【化17】

(構造式5)

【0039】 $2f / (2c + 2d + 3e) = 0.90 \sim$

1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好ましくは1.00~1.05

 $e / (c + d + e) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.

1.0

* $a/b = 1.00/0 \sim 0/1.00$ 20 $(a+b)/(a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$

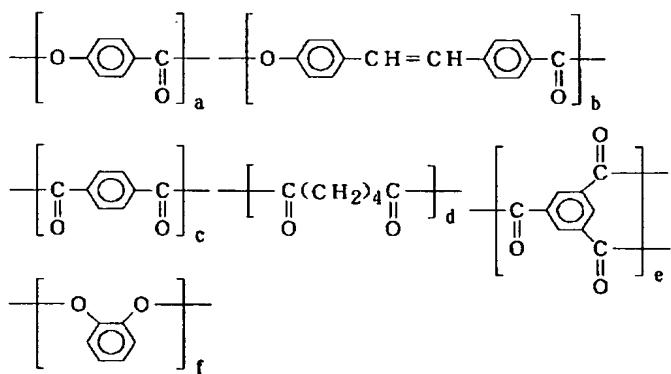
(a, b, c, d, e, fは各々モル組成比を示す)

【0040】

【化18】

*

(構造式6)

【0041】 $2f / (2c + 2d + 3e) = 0.90 \sim$

1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好ましくは1.00~1.05

 $e / (c + d + e) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.

1.0

a/b = 1.00/0 ~ 0/1.00

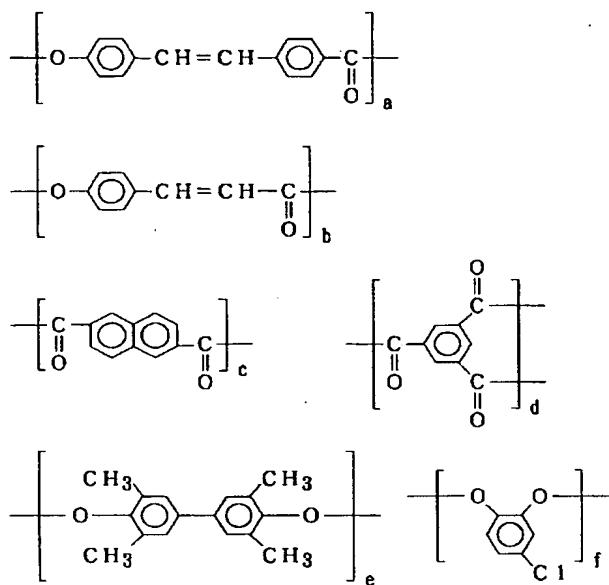
40 $(a+b)/(a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$

(a, b, c, d, e, fは各々モル組成比を示す)

【0042】

【化19】

(構造式7)



$$[0043] (2e + 2f) / (2c + 3d) = 0.9$$

0~1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好
ましくは1.00~1.05

$d / (c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1
0

$f / (e+f) = 0.3 \sim 1.0$ 、好ましくは0.4~*

$$* 1.0$$

$$a/b = 100/0 \sim 0/100$$

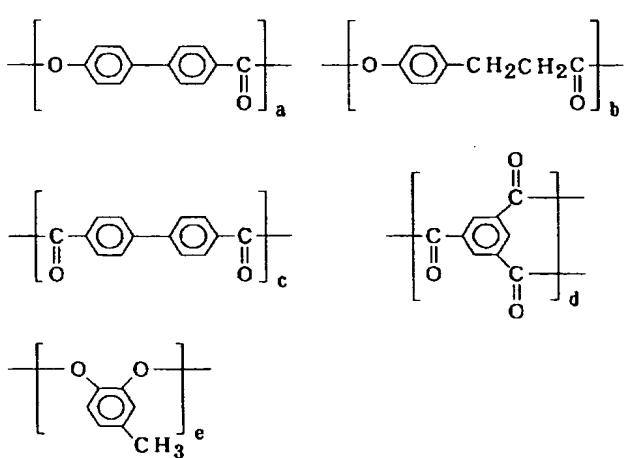
$$(a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$$

(a, b, c, d, e, fは各々モル組成比を示す)

【0044】

【化20】

(構造式8)



$$[0045] 2e / (2c + 3d) = 0.90 \sim 1.2$$

0、好ましくは0.95~1.10、特に好ましくは
1.00~1.05

$d / (c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは

0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1

0

$$a/b = 100/0 \sim 0/100$$

$$(a+b) / (a+b+c+d+e) = 0 \sim 0.6$$

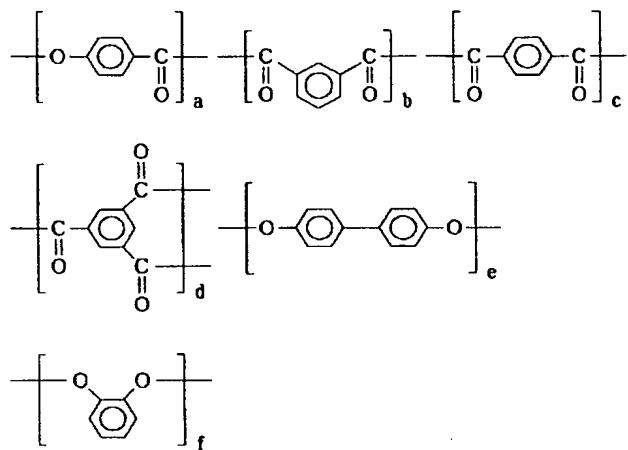
50

(a、b、c、d、eは各々モル組成比を示す)
【0046】

*【化21】

*

(構造式9)



【0047】 $(2e+2f) / (2b+2c+3d) = 20 \times f / (e+f) = 0.3 \sim 1.0$ 、好ましくは0.4~0.9
0~1.20、好ましくは0.95~1.10、

特に好ましくは1.00~1.05

$d / (b+c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましく
は0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.

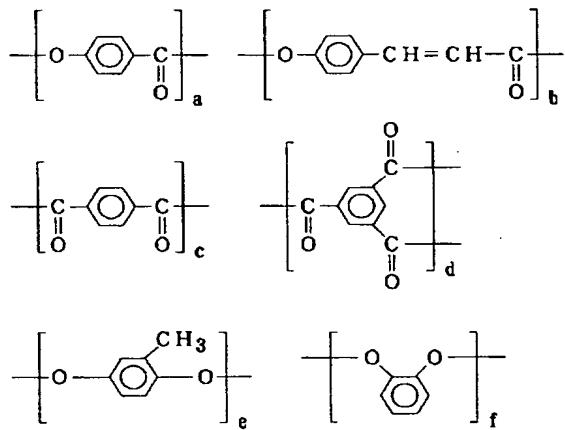
1.0

 $a / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$

(a、b、c、d、e、fは各々モル組成比を示す)
【0048】

※【化22】

(構造式10)



【0049】 $(2e+2f) / (2c+3d) = 0.9$
0~1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好
ましくは1.00~1.05
 $d / (c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1
0
 $f / (e+f) = 0.3 \sim 1.0$ 、好ましくは0.4~

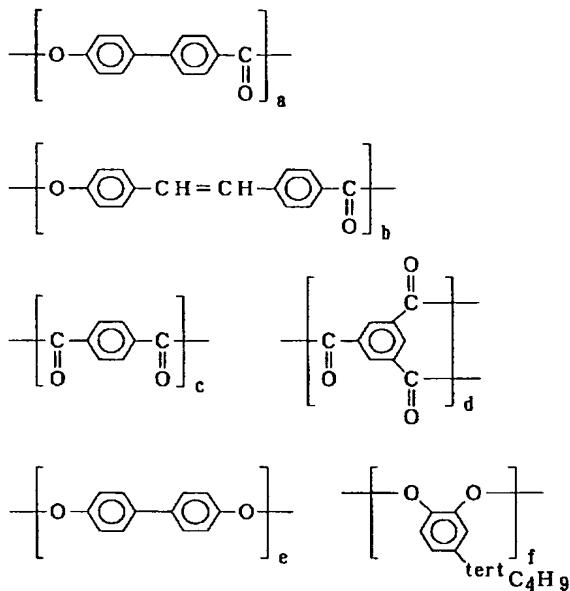
1.0

 $a / b = 100 / 0 \sim 0 / 100$ $(a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$

(a、b、c、d、e、fは各々モル組成比を示す)
【0050】

【化23】

(構造式11)

【0051】 $(2e + 2f) / (2c + 3d) = 0.9$ 0~1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好
ましくは1.00~1.05 $d / (c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1
0 $f / (e+f) = 0.3 \sim 1.0$ 、好ましくは0.4~
1.0 $a/b = 100/0 \sim 0/100$ $(a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$

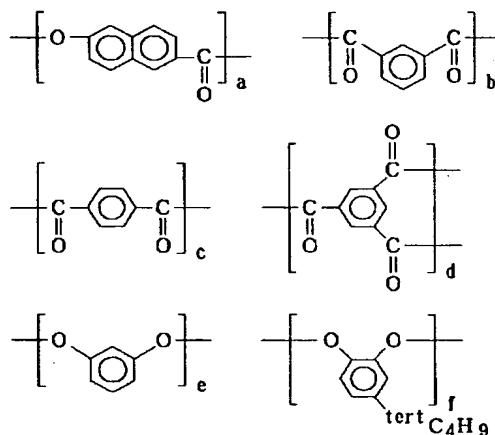
(a, b, c, d, e, fは各々モル組成比を示す)

【0052】

【化24】

30

(構造式12)

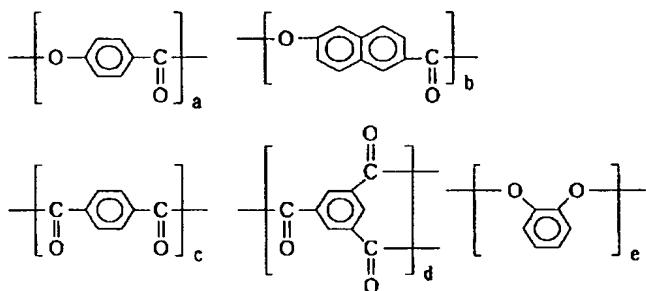
40 【0053】 $(2e + 2f) / (2b + 2c + 3d) =$
0.90~1.20、好ましくは0.95~1.10、
特に好ましくは1.00~1.05 $d / (b+c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましく
は0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.
10 $f / (e+f) = 0.3 \sim 1.0$ 、好ましくは0.4~
1.0 $a / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$

(a, b, c, d, e, fは各々モル組成比を示す)

50 【0054】

【化25】

(構造式13)



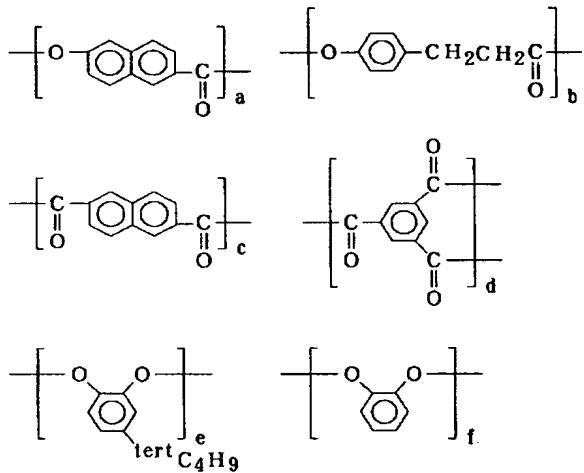
【0055】 $2e / (2c + 3d) = 0.90 \sim 1.2$
 0、好ましくは0.95~1.10、特に好ましくは
 1.00~1.05
 $d / (c + d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは
 0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1
 0

* $a / b = 100 / 0 \sim 0 / 100$
 $(a+b) / (a+b+c+d+e) = 0 \sim 0.6$
 (a, b, c, d, eは各々モル組成比を示す)
 【0056】

【化26】

*

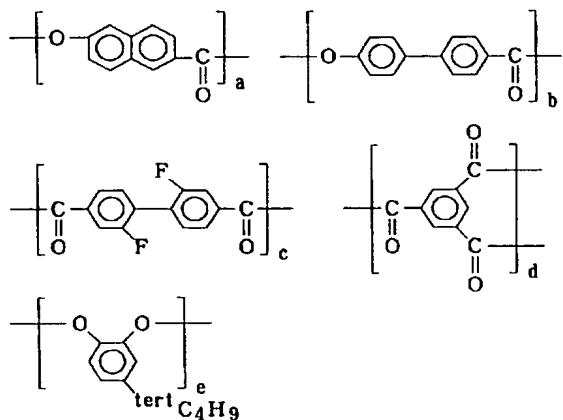
(構造式14)



【0057】 $(2e + 2f) / (2c + 3d) = 0.9$
 $0 \sim 1.20$ 、好ましくは0.95~1.10、特に好
 ましくは1.00~1.05
 $d / (c + d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは
 0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1
 0

a/b = 100 / 0 ~ 0 / 100
 $(a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$
 40 (a, b, c, d, e, fは各々モル組成比を示す)
 【0058】
 【化27】

(構造式15)



$$[0059] \frac{2e}{(2c+3d)} = 0.90 \sim 1.2$$

0、好ましくは0.95~1.10、特に好ましくは
1.00~1.05

$d/(c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1

0

$$* a/b = 100/0 \sim 0/100$$

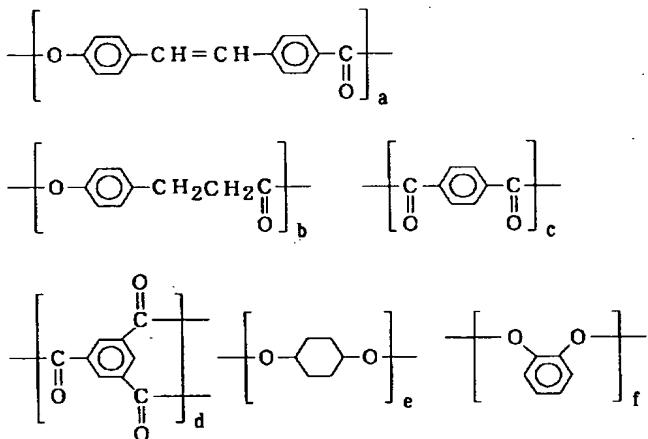
$(a+b)/(a+b+c+d+e) = 0 \sim 0.6$
20 (a, b, c, d, eは各々モル組成比を示す)

【0060】

【化28】

*

(構造式16)



$$[0061] \frac{(2e+2f)}{(2c+3d)} = 0.9$$

0~1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好
ましくは1.00~1.05

$d/(c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1

0

$f/(e+f) = 0.3 \sim 1.0$ 、好ましくは0.4~

1.0

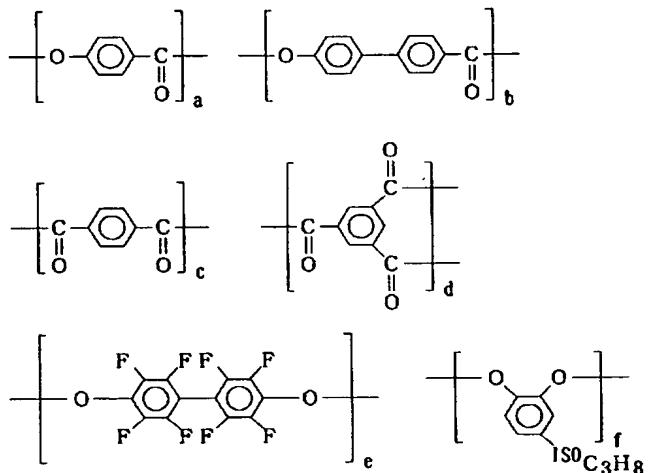
$$a/b = 100/0 \sim 0/100$$

$(a+b)/(a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$
(a, b, c, d, e, fは各々モル組成比を示す)

【0062】

【化29】

(構造式 17)



【0063】 $(2e+2f) / (2c+3d) = 0.9$
0~1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好
ましくは1.00~1.05

$d / (c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1
0

f / (e + f) = 0.3 ~ 1.0、好ましくは 0.4 ~ 1.0

$$(a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$$

(a, b, c, d, e, f は各タキル組成比を示す)

【0064】上述の如きネマチック液晶性ポリエステルは、当該分野で公知の重合法、例えば溶融重合法または溶液重合法を適用することにより合成することができる。

【0065】溶融重合法により液晶性ポリエステルを合成する場合、例えば所定量のトリメシン酸（構造単位（A）形成モノマー）、カテコール類のアセチル化物（構造単位（B）形成モノマー）および任意にジカルボン酸（ジカルボン酸構造単位形成モノマー）、ジオールのアセチル化物（ジオール構造単位形成モノマー）、ヒドロキシカルボン酸のアセチル化物（ヒドロキシカルボン酸構造単位形成モノマー）などを高温、常圧下、減圧下または高真空中で共重合させることによって、容易に目的のポリエステルを得ることができる。

【0066】当該ポリエステルを構成する各構造単位の仕込み比としては、上述にて説明したようにポリエテル中、トリメシン酸（構造単位（A）形成モノマー）を0.05～1.5mol%、より好ましくは0.10～7.5mol%、特に好ましくは0.20～5mol%、カテコール類（構造単位（B）形成モノマー）を4.5～60mol%、好ましくは6～60mol%含

まれるように設定する。その他の任意成分であるジカルボン酸（ジカルボン酸構造単位形成モノマー）、ジオール（ジオール構造単位形成モノマー）およびヒドロキシカルボン酸（ヒドロキシカルボン酸構造単位形成モノマー）についても同様に、

①ジオール構造単位とカテコール構造単位の官能基数の総和とジカルボン酸構造単位とトリメシン酸構造単位の官能基数の総和の比としては、0.90～1.20の範囲、好ましくは0.95～1.10の範囲、特に好ましくは1.00～1.05の範囲、

②トリメシン酸構造単位のジカルボン酸単位とトリメシン酸単位の総和に占める割合は、通常0.5～30モル%の範囲、好ましくは1.0～15モル%の範囲、特に好ましくは2.0～10モル%の範囲。

③カテコール構造単位のカテコール構造単位とジオール構造単位の総和に占める割合は、通常30～100mol%。好ましくは40～100mol%の範囲。

④ヒドロキシカルボン酸構造単位の全構造単位に占める割合としては、通常0～60モル%の範囲、好ましくは0～50モル%の範囲、特に好ましくは0～40モル%の範囲となるように設定する。

40 【0067】重合条件は特に限定されないが、通常、温度150~350℃、好ましくは200~300℃、反応時間は30分以上、好ましくは1時間~20時間程度である。また重合反応を促進させるために、例えば1-メチルイミダゾール、4-ジメチルアミノピリジンなどのアミン、アルカリ金属、Fe、Mn、Ti、Co、Sb、Snなどの金属塩を単独もしくは組み合わせて使用してもよい。またポリエステルの着色を低減させる目的で種々の酸化防止剤を添加しポリエステルを合成するともできる。さらに当該ポリエステルの分子量は、重合時間とコントロールすること等により通常の縮合反応同様に調整する。

50

様容易に調整しうる。

【0068】ここで液晶性ポリエステルの分子量は、フエノール/テトラクロロエタン混合溶媒（重量比60/40）中、30℃で測定した対数粘度の値が通常0.04～0.4dl/g、より好ましくは0.06～0.3dl/gの範囲、特に好ましくは0.1～0.25dl/gの範囲である。対数粘度が0.05dl/gより小さい場合には、ポリエステルから作成したフィルムの強度が弱くなり、また0.4dl/gより大きい場合は、液晶形成時の粘度が高く、配向性の低下を招き配向に要する時間が長くなり好ましくない。

【0069】さらに溶液重合法により本発明に供される液晶性ポリエステルを合成する場合、例えば所定量のトリメシン酸（構造単位（A）形成モノマー）、ジカルボン酸（ジカルボン酸構造単位形成モノマー）、及びヒドロキシカルボン酸（ヒドロキシカルボン酸構造単位形成モノマー）にチオニルクロライド等の塩素化剤を作用させてハライド化合物に変換した後、ピリジンなどの酸受容体の存在化溶媒に溶解したカテコール類、ジオール類を滴下し、室温または加熱下で反応させることにより、容易に目的のポリエステルを得ることができる。各モノマーの仕込み比は、上記溶融重合法と同様であり、トリメシン酸誘導体（構造単位（A）形成モノマー）を0.05～1.5mol%、より好ましくは0.10～7.5mol%、特に好ましくは0.20～5mol%、カテコール類（構造単位（B）形成モノマー）を4.5～60mol%、好ましくは6～60mol%含まれるように設定する。その他の任意成分であるジカルボン酸（ジカルボン酸構造単位形成モノマー）、ジオール（ジオール構造単位形成モノマー）およびヒドロキシカルボン酸（ヒドロキシカルボン酸構造単位形成モノマー）についても同様に、

①ジオール構造単位とカテコール構造単位の官能基数の総和とジカルボン酸構造単位とトリメシン酸構造単位の官能基数の総和の比としては、0.90～1.20の範囲、好ましくは0.95～1.10の範囲、特に好ましくは1.00～1.05の範囲。

②トリメシン酸構造単位のジカルボン酸単位とトリメシン酸単位の総和に占める割合は、通常0.5～30モル%の範囲、好ましくは1.0～15モル%の範囲、特に好ましくは2.0～10モル%の範囲。

③カテコール構造単位のカテコール構造単位とジオール構造単位の総和に占める割合は、通常30～100mol%、好ましくは40～100mol%の範囲。

④ヒドロキシカルボン酸構造単位の全構造単位に占める割合としては、通常0～60モル%の範囲、好ましくは

0～50モル%の範囲、特に好ましくは0～40モル%の範囲となるように設定する。

【0070】溶液重合する際に用いられる溶媒は特に限定されないが、例えばオージクロロベンゼン、ジクロロエタン、テトラクロロエタンなどのハロゲン系溶媒、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチルピロリドン（NMP）などの極性溶媒、テトラヒドロフラン（THF）、ジオキサンなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。また酸受容体としては、特に限定されないが、例えばピリジン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンなどが挙げられる。

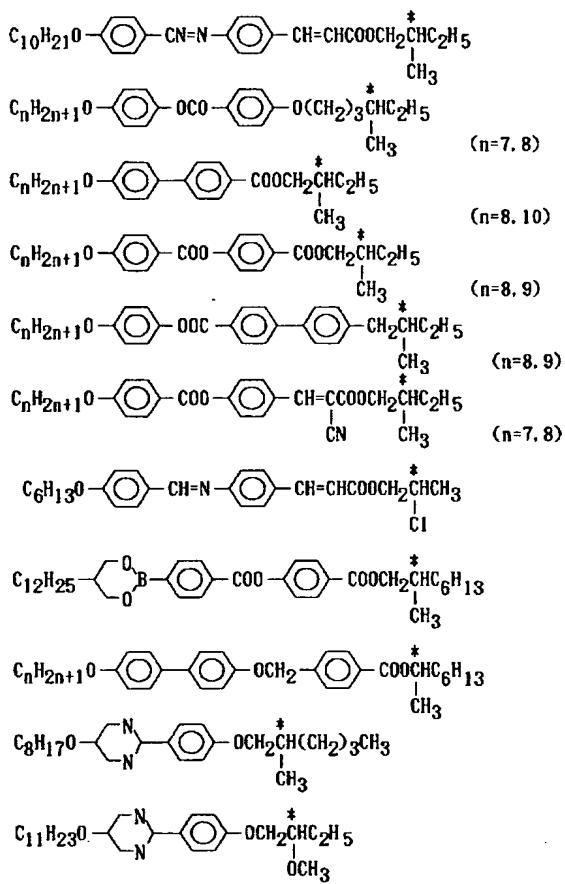
【0071】また溶液重合の際の反応条件は特に限定されないが、通常温度50～200℃、好ましくは60～150℃、反応時間は通常1時間以上、好ましくは2時間～10時間程度である。

【0072】以上のようにして得られるネマチック液晶性ポリエステルは、組成比などにより異なるため一概には言えないが、通常液晶状態においてモノドメインなネマチック相を形成しうる。さらに液晶状態にある当該液晶性ポリエステルを任意の冷却速度にて冷却した際、結晶相への相転移が実質的に発生しない。すなわち当該ポリエステルは、液晶状態においてはモノドメインなネマチック相を示し、かつ冷却することによりその配向状態を容易に固定化することができる。ネマチック相の安定した固定化を行うためには、液晶の相系列で見た場合、ネマチック相より低温部に結晶相が存在すると、固定化のために冷却する際、必然的に結晶相を通過することになり、結果的に一度得られたネマチック配向が破壊されてしまう。本発明に供されるネマチック液晶性ポリエステルは、基本的に液晶状態においてモノドメインなネマチック相を示し、液晶転移温度以下ではガラス状態を呈する。したがって液晶状態における分子配向状態、具体的にはネマチック配向状態をそのまま保持しうる特徴を有する。

【0073】次いで当該液晶性ポリエステルにねじれを与える、所望のねじれ角を有するねじれネマチック配向を形成するために混合される光学活性化合物について説明する。当該化合物としては、光学活性を有する化合物であれば特に限定されるものではないが、本発明では上述のネマチック液晶性ポリエステルとの相溶性などの観点から光学活性な液晶化合物が好適である。具体的には次のような化合物を例示することができる。（式中、*印は光学活性炭素を示す）。

【0074】

【化30】



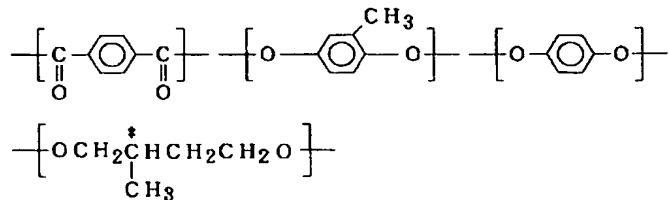
およびコレステロール誘導体など。

【0075】また本発明に用いることができる光学活性化合物としては、光学活性な高分子化合物を挙げることもできる。当該高分子化合物としては、分子内に光学活性な基を有する高分子であれば特に限定されるものではないが、本発明では上述のネマチック液晶性ポリエステルとの相溶性などの観点から光学活性な液晶性高分子化合物が好適である。このような高分子化合物としては、例えば光学活性な基を有する液晶性ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサン、ポリアリレー

ト、ポリエステル、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリペプチド、セルロースなどを挙げることができる。なかでも本発明では、相溶性などの観点から芳香族主体の光学活性な液晶性ポリエステルが最も好適である。具体的には以下のようないポリエステルを例示することができる。

【0076】
40 【化31】

(構造式18)



の構造単位から構成されるポリマー

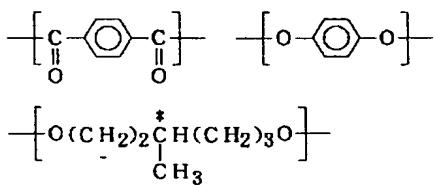
【0077】

【化32】

* 【0078】

【化33】

(構造式19)

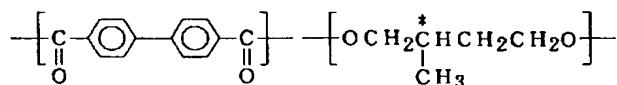


20

の構造単位から構成されるポリマー

*

(構造式20)



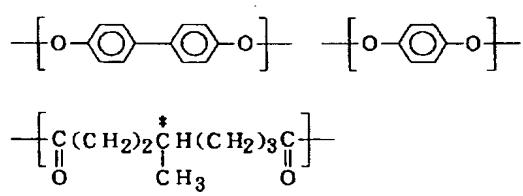
の構造単位から構成されるポリマー

【0079】

【化34】

【化35】

(構造式21)

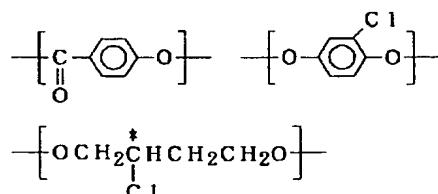


40

の構造単位から構成されるポリマー

【0080】

(構造式22)

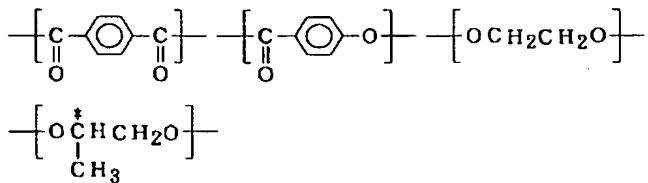


の構造単位から構成されるポリマー

【0081】

【化36】

(構造式23)

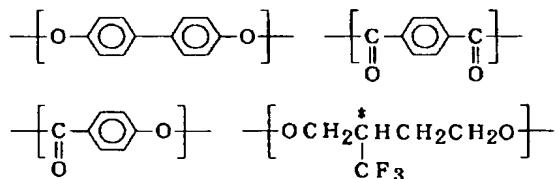


の構造単位から構成されるポリマー

【0082】

* * 【化37】

(構造式24)

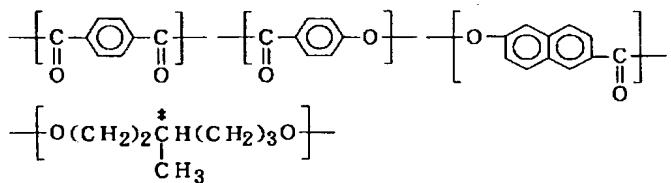


の構造単位から構成されるポリマー

【0083】

※ ※ 【化38】

(構造式25)

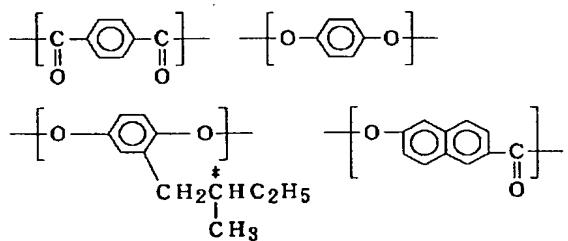


の構造単位から構成されるポリマー

【0084】

★ ★ 【化39】

(構造式26)

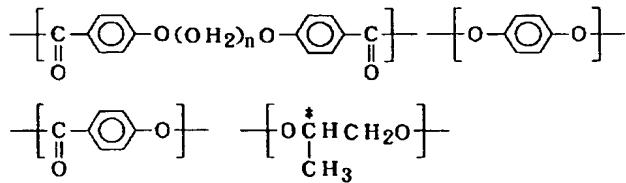


の構造単位から構成されるポリマー

【0085】

【化40】

(構造式27)

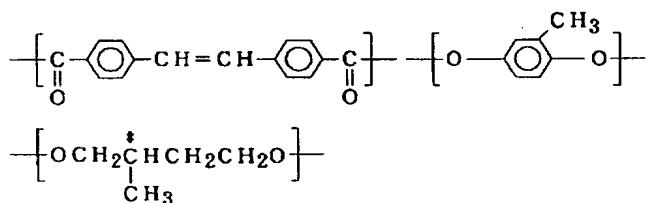


の構造単位から構成されるポリマー

【0086】

* * 【化41】

(構造式28)

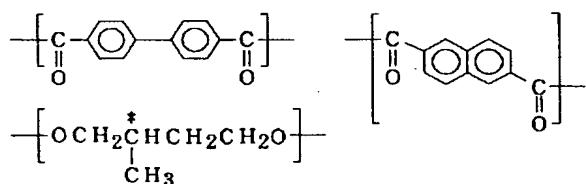


の構造単位から構成されるポリマー

【0087】

※ ※ 【化42】

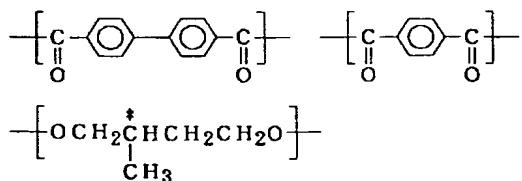
(構造式29)



の構造単位から構成されるポリマー

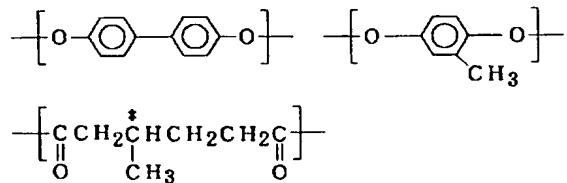
【0088】
【化43】【0089】
【化44】

(構造式30)



の構造単位から構成されるポリマー

(構造式31)

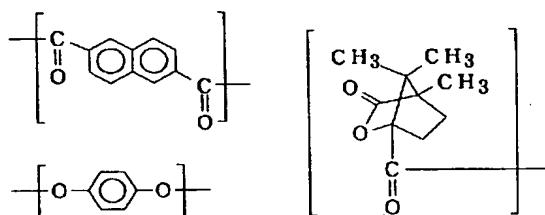


の構造単位から構成されるポリマー

【0090】

* * 【化45】

(構造式32)

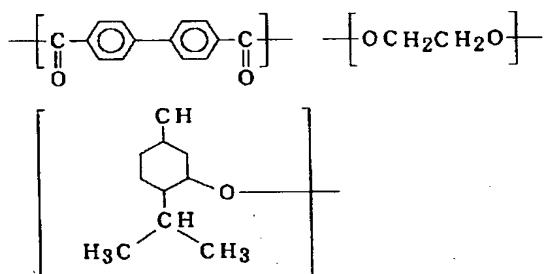


の構造単位から構成されるポリマー

【0091】

※ ※ 【化46】

(構造式33)

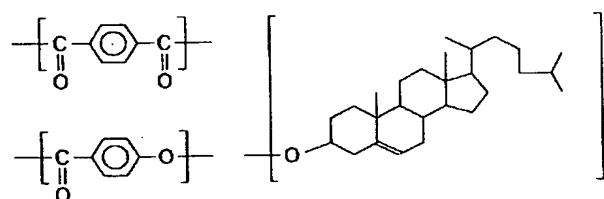


の構造単位から構成されるポリマー

【0092】

★ ★ 【化47】

(構造式34)

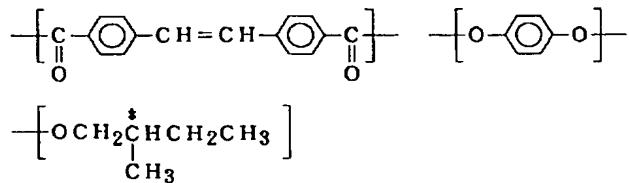


の構造単位から構成されるポリマー

【0093】

* * 【化48】

(構造式35)



の構造単位から構成されるポリマー

【0094】上記の如き光学活性な液晶性ポリエステルは、上述のモノカルボン酸類より誘導される構造単位（以下、モノカルボン酸構造単位（a）という）、ジカルボン酸類より誘導される構造単位（以下、ジカルボン酸構造単位（b））、モノオール類より誘導される構造単位（以下、モノオール構造単位（c））、ジオール類より誘導される構造単位（以下、ジオール構造単位（d）という）、および一つの構造単位中にカルボキシル基と水酸基を同時にもつオキシカルボン酸類より誘導される構造単位（オキシカルボン酸構造単位（e）という）から適宜選択された構造単位から形成される。

【0095】上記光学活性な液晶性ポリエステルの合成法は、特に限定されるものではない。当該分野で公知の方法、例えば溶融重合法や溶液重合法によって合成することができる。当該ポリエステル中に占める光学活性な

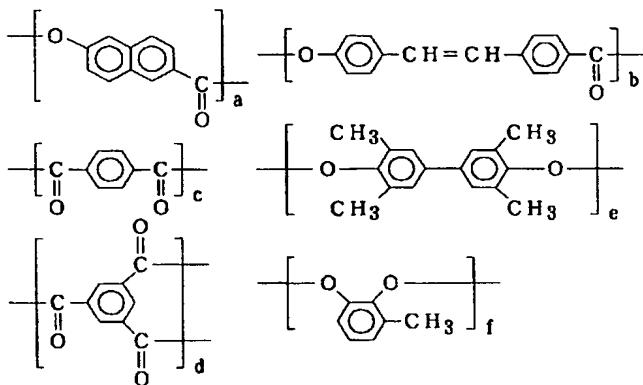
基の含有量は、通常0.5～80モル%、好ましくは5～60モル%である。また分子量は、フェノール／テトラクロロエタン混合溶媒（重量比60/40）中、30°Cで測定した対数粘度の値で通常0.05～3.0dl/g、好ましくは0.07～2.0dl/gである。0.05dl/gより小さい場合、重合反応のコントロールが難しくなり好ましくない。また3.0dl/gより大きい場合は、溶融粘度が高く成りすぎて液晶の発現に時間がかかる恐れがあり望ましくない。本発明では、以上の如き光学活性な液晶性ポリエステルと先に説明したネマチック液晶性ポリエステルとの組成物を本発明の物質として供することができる。このような組成物として具体的には、

【0096】

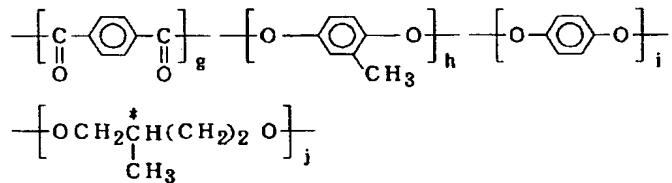
【化49】

(構造式36)

(A)



(B)



【0097】(A) および (B) の組成物 ((B) /
 (A)) = 0. 001~0. 50、好ましくは 0. 005
 ~0. 30 (重量比)

(2e + 2f) / (2c + 3d) = 0. 90~1. 2
 0、好ましくは 0. 95~1. 10、特に好ましくは
 1. 00~1. 05
 d / (c + d) = 0. 005~0. 30、好ましくは
 0. 01~0. 15、特に好ましくは 0. 02~0. 1
 0

a / b = 100 / 0 ~ 0 / 100

(a + b) / (a + b + c + d + e + f) = 0 ~ 0. 6

f / (e + f) = 0. 1 ~ 1. 0

(h + i + j) / g = 0. 90 ~ 1. 20、好ましくは
 0. 95 ~ 1. 10、特に好ましくは 1. 00 ~ 1. 0
 5

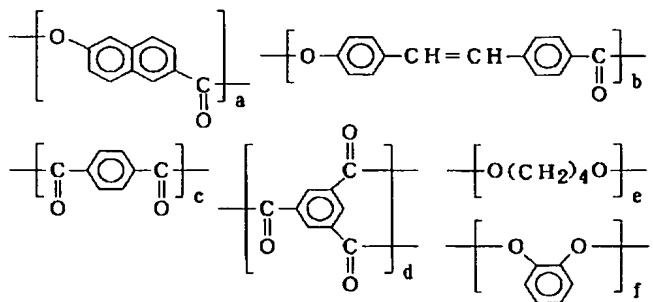
30 j / (g + h + i + j) = 0. 005 ~ 0. 80、好
 ましくは 0. 05 ~ 0. 60
 (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j は、各々モ
 ル組成比を示す)

【0098】

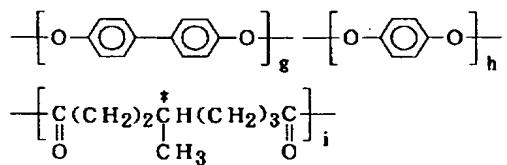
【化50】

(構造式37)

(A)



(B)



【0099】(A) および (B) の組成物 ((B) /

(A) = 0.001~0.50、好ましくは 0.005
~0.30 (重量比))

(2e+2f) / (2c+3d) = 0.90~1.2

0、好ましくは 0.95~1.10、特に好ましくは
1.00~1.05

d / (c+d) = 0.005~0.30、好ましくは

0.01~0.15、特に好ましくは 0.02~0.1

0

a / b = 100 / 0 ~ 0 / 100

(a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0~0.6

f / (e+f) = 0.1~1.0

(g+h) / i = 0.90~1.20、好ましくは 0.

95~1.10、特に好ましくは 1.00~1.05

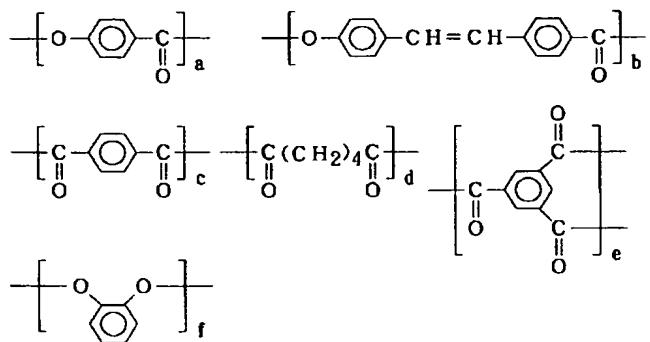
i / (g+h+i) = 0.005~0.80、好ましく
は 0.05~0.60 (a, b, c, d, e, f, g,
h, i は、各々モル組成比を示す)

【0100】

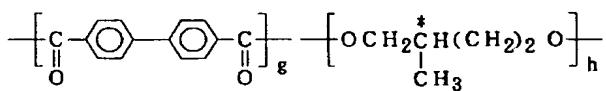
【化51】

(構造式38)

(A)



(B)



【0101】(A) および(B) の組成物 ((B) /
 (A) = 0. 001~0. 50、好ましくは0. 005
 ~0. 30 (重量比))
 $2f / (2c + 2d + 3e) = 0. 90~1. 20$ 、好
 ましくは0. 95~1. 10、特に好ましくは1. 00
 ~1. 05
 $e / (c + d + e) = 0. 005~0. 30$ 、好ましく
 は0. 01~0. 15、特に好ましくは0. 02~0.

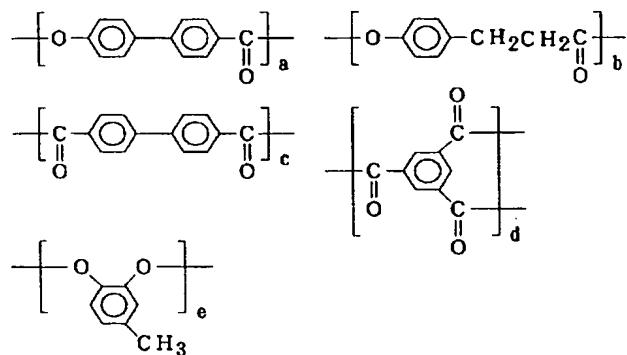
10

$a / b = 100 / 0 \sim 0 / 100$
 $(a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0. 6$
 $h / g = 0. 90 \sim 1. 20$ 、好ましくは0. 95~
 1. 10、特に好ましくは1. 00~1. 05
 (a, b, c, d, e, f, g, hは、各々モル組成比
 を示す)
 【0102】
 【化52】

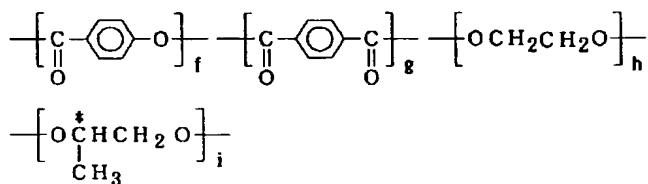
30

(構造式39)

(A)



(B)



【0103】(A) および (B) の組成物 ((B) /

(A) = 0.001~0.50、好ましくは0.005
~0.30 (重量比))2e / (2c + 3d) = 0.90~1.20、好ましく
は0.95~1.10、特に好ましくは1.00~1.
05d / (c + d) = 0.005~0.30、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1
0

a / b = 100 / 0~0 / 100

(a+b) / (a+b+c+d+e) = 0~0.6

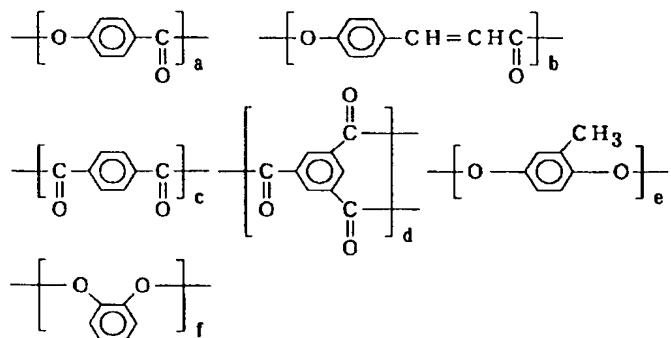
(h+i) / g = 0.90~1.20、好ましくは0.
95~1.10、特に好ましくは1.00~1.05
i / (f+g+h+i) = 0.005~0.80、好
ましくは0.05~0.6030 (a, b, c, d, e, f, g, h, iは、各々モル組
成比を示す)

【0104】

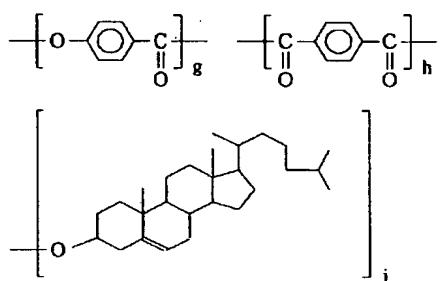
【化53】

(構造式40)

(A)



(B)



【0105】(A) および (B) の組成物 ((B) /

(A) = 0. 001~0. 50、好ましくは 0. 005 ~0. 30 (重量比))

(2e+2f) / (2c+3d) = 0. 90~1. 2

0、好ましくは 0. 95~1. 10、特に好ましくは
1. 00~1. 05d / (c+d) = 0. 005~0. 30、好ましくは
0. 01~0. 15、特に好ましくは 0. 02~0. 1

0

a / b = 100 / 0~0 / 100

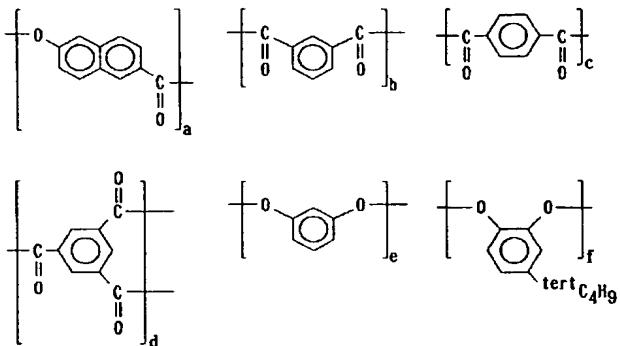
30 (a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0~0. 6
f / (e+f) = 0. 1~1. 0i / 2h = 0. 90~1. 20、好ましくは 0. 95~
1. 10、特に好ましくは 1. 00~1. 05i / (g+h+i) = 0. 005~0. 80、好ましく
は 0. 05~0. 60(a, b, c, d, e, f, g, h, i は、各々モル組
成比を示す)

【0106】

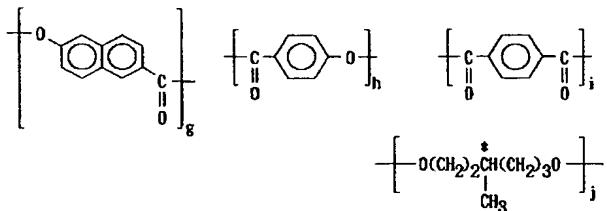
【化54】

(構造式4-1)

(A)



(B)



【0107】(A) および (B) の組成物 ((B) / (A)) = 0.001~0.50、好ましくは0.005~0.30 (重量比)
 $(2e+2f) / (2b+2c+3d) = 0.90 \sim 1.20$ 、好ましくは0.95~1.10、特に好ましくは1.00~1.05
 $d / (b+c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.10
 $a / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$

$f / (e+f) = 0.1 \sim 1.0$
 $j / i = 0.90 \sim 1.20$ 、好ましくは0.95~1.10、特に好ましくは1.00~1.05
 $j / (g+h+i+j) = 0.005 \sim 0.80$ 、好ましくは0.05~0.60

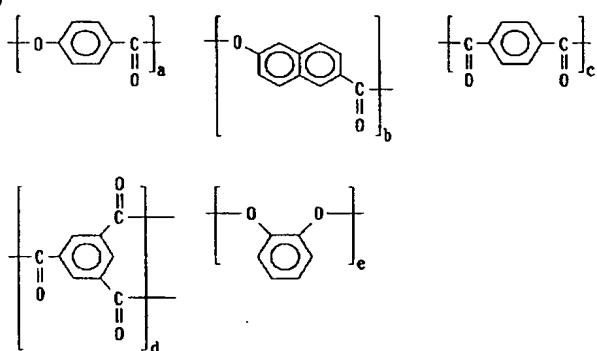
30 (a, b, c, d, e, f, g, h, i, jは、各々モル組成比を示す)

【0108】

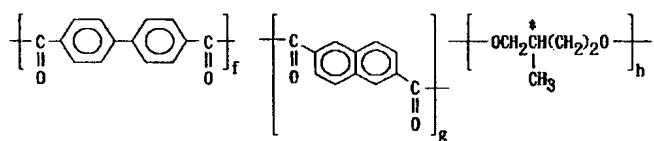
【化55】

(構造式42)

(A)



(B)



【0109】(A) および (B) の組成物 ((B) /

(A) = 0. 001~0. 50、好ましくは 0. 005
~0. 30 (重量比))2e / (2c + 3d) = 0. 90~1. 20、好ましく
は 0. 95~1. 10、特に好ましくは 1. 00~1.

05

d / (c + d) = 0. 005~0. 30、好ましくは

0. 01~0. 15、特に好ましくは 0. 02~0. 1

0

a / b = 100 / 0~0 / 100

(a + b) / (a + b + c + d + e) = 0~0. 6

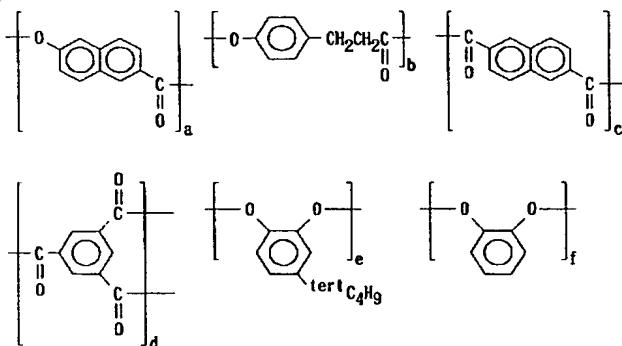
h / (f + g) = 0. 90~1. 20、好ましくは 0.
95~1. 10、特に好ましくは 1. 00~1. 05
h / (f + g + h) = 0. 005~0. 80、好ましく
は 0. 05~0. 60(a, b, c, d, e, f, g, h は、各々モル組成比
を示す)

【0110】

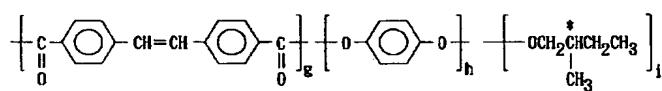
【化56】

(構造式43)

(A)



(B)



【0111】(A) および (B) の組成物 ((B) / (A)) = 0.001~0.50、好ましくは 0.005~0.30 (重量比)

(2e+2f) / (2c+3d) = 0.90~1.2

0、好ましくは 0.95~1.10、特に好ましくは 1.00~1.05

d / (c+d) = 0.005~0.30、好ましくは 0.01~0.15、特に好ましくは 0.02~0.1

0

a / b = 100 / 0~0 / 100

* (a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0~0.6
(2h+i) / 2g = 0.90~1.20、好ましくは 0.95~1.10、特に好ましくは 1.00~1.05

i / (g+h+i) = 0.005~0.80、好ましくは 0.05~0.60

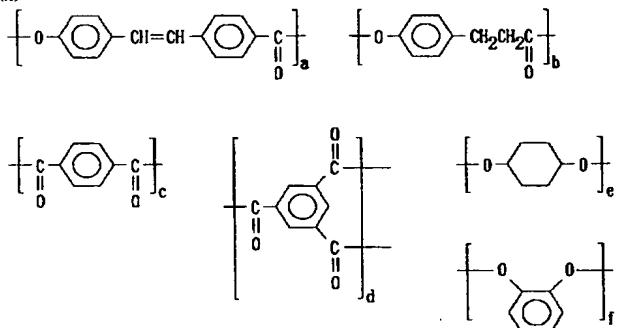
(a, b, c, d, e, f, g, h, i は、各々モル組成比を示す)

【0112】

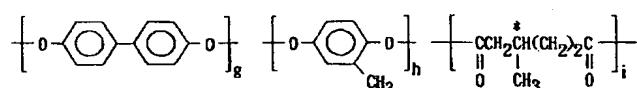
* 30 【化57】

(構造式44)

(A)



(B)



【0113】(A) および (B) の組成物 ((B) / (A)) = 0.001~0.50、好ましくは 0.005~0.30 (重量比)

(2e+2f) / (2c+3d) = 0.90~1.2
0、好ましくは 0.95~1.10、特に好ましくは 1.00~1.05
d / (c+d) = 0.005~0.30、好ましくは 0.01~0.15、特に好ましくは 0.02~0.10

$$a/b = 100/0 \sim 0/100$$

$$(a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$$

$$f / (e+f) = 0.1 \sim 1.0$$

(g+h) / i = 0.90~1.20、好ましくは 0.95~1.10、特に好ましくは 1.00~1.05
i / (g+h+i) = 0.005~0.80、好ましくは 0.05~0.60

(a, b, c, d, e, f, g, h, i は、各々モル組成比を示す)

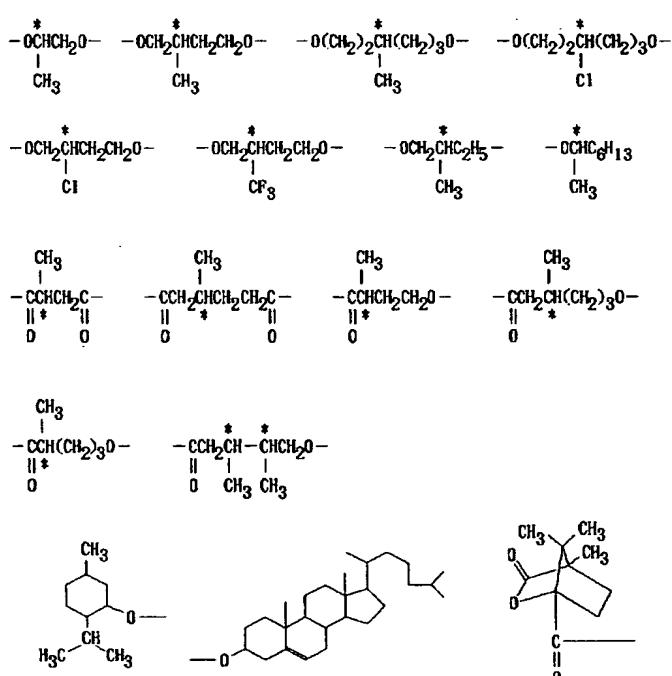
【0114】ネマチック液晶性ポリエステルと光学活性化合物との組成物の調整は、当該ポリエステルおよび光学活性化合物を各々所定の割合で、固体混合、溶液混合またはメルト混合などの方法により行うことができる。*

*組成物中に占める光学活性化合物の割合は、当該化合物中の光学活性な基の比率または光学活性化合物の液晶性ポリエステルにねじれを与えるときのねじれ力によって異なるため一概には言えないが、通常 0.1~50 wt %、好ましくは 0.5~30 wt % の範囲である。0.1 wt % より少ない場合、十分なねじれを与えることができない恐れがある。また 50 wt % より多い場合には、配向性が悪くなる恐れがある。

【0115】さらに本発明に供される液晶性ポリエステルとしては、光学活性化合物を混合することなく、当該ポリエステル自身で均一でモノドメインなねじれネマチック配向をし、かつその配向状態を容易に固定化できるねじれネマチック液晶性ポリエステルを用いることもできる。当該ポリエステルとしては、構造単位 (A)、(B) を必須構造単位として有すると共に、以下に示すような光学活性な基を有するモノオール、ジオール、モノカルボン酸、ジカルボン酸またはオキシカルボン酸などの各構造単位を必須構造単位として有するものである (*印は、光学活性な炭素を意味する)。

【0116】

【化58】



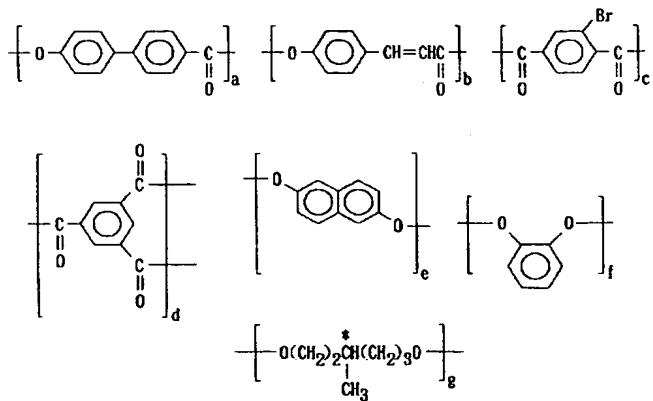
【0117】上記のような光学活性な基を有する構造単位並びに構造単位 (A) および (B) を必須構造単位として有する液晶性ポリエステルとして具体的には以下に

示すポリエステルなどを例示することができる。

【0118】

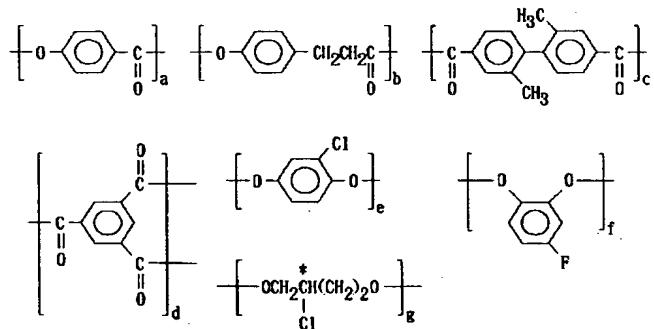
【化59】

(構造式4-5)



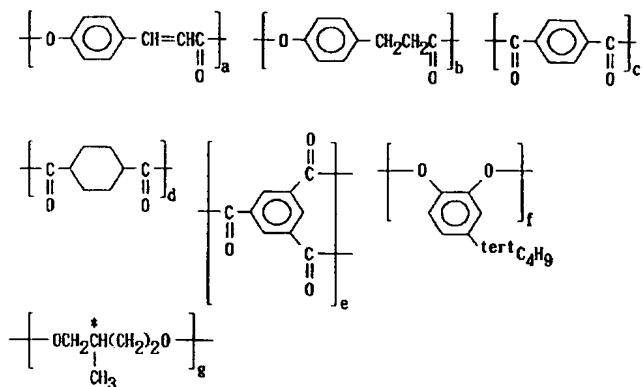
【0119】 $(2e + 2f + 2g) / (2c + 3d) = * a/b = 100/0 \sim 0/100$
 $0.90 \sim 1.20$ 、好ましくは $0.95 \sim 1.10$ 、
 特に好ましくは $1.00 \sim 1.05$ $(a+b)/(a+b+c+d+e+f+g) = 0 \sim 0.6$
 $d/(c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.15$ 、特に好ましくは $0.02 \sim 0.1$
 0 20 (a, b, c, d, e, f, gは、各々モル組成比を示す)
 $g/(a+b+c+d+e+f+g) = 0.001 \sim 0.30$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.20$ $*$
 【0120】
 【化60】

(構造式4-6)



【0121】 $(2e + 2f + 2g) / (2c + 3d) = a/b = 100/0 \sim 0/100$
 $0.90 \sim 1.20$ 、好ましくは $0.95 \sim 1.10$ 、
 特に好ましくは $1.00 \sim 1.05$ $(a+b)/(a+b+c+d+e+f+g) = 0 \sim 0.6$
 $d/(c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.15$ 、特に好ましくは $0.02 \sim 0.1$
 0 40 (a, b, c, d, e, f, gは、各々モル組成比を示す)
 $g/(a+b+c+d+e+f+g) = 0.001 \sim 0.30$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.20$
 【0122】
 【化61】

(構造式47)

【0123】 $(2f + 2g) / (2c + 2d + 3e) =$

0. 90~1. 20、好ましくは0. 95~1. 10、

特に好ましくは1. 00~1. 05

 $e / (c + d + e) = 0. 005 \sim 0. 30$ 、好ましく
は0. 01~0. 15、特に好ましくは0. 02~0.

10

 $g / (a + b + c + d + e + f + g) = 0. 001 \sim$

0. 30、好ましくは0. 005~0. 20

* $a / b = 100 / 0 \sim 0 / 100$ $(a + b) / (a + b + c + d + e + f + g) = 0 \sim$

0. 6

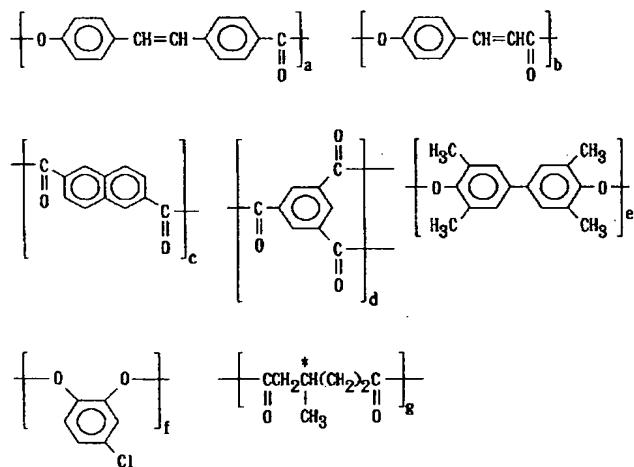
(a, b, c, d, e, f, gは、各々モル組成比を示す)

【0124】

【化62】

*

(構造式48)

【0125】 $(2e + 2f) / (2c + 3d + 2g) =$

0. 90~1. 20、好ましくは0. 95~1. 10、

特に好ましくは1. 00~1. 05

 $d / (c + d + g) = 0. 005 \sim 0. 30$ 、好ましく
は0. 01~0. 15、特に好ましくは0. 02~0.

10

 $g / (a + b + c + d + e + f + g) = 0. 001 \sim$

0. 30、好ましくは0. 005~0. 20

a / b = 100 / 0 ~ 0 / 100

 $(a + b) / (a + b + c + d + e + f + g) = 0 \sim$

0. 6

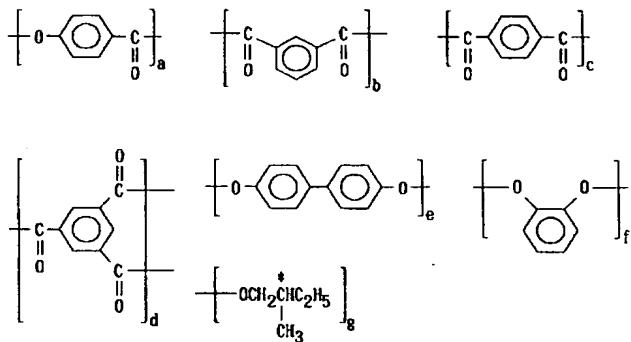
(a, b, c, d, e, f, gは、各々モル組成比を示す)

【0126】

【化63】

50

(構造式49)

【0127】 $(2e + 2f + g) / (2b + 2c + 3d) = 0.90 \sim 1.20$ 、好ましくは $0.95 \sim 1.05$ d / (b + c + d) = $0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.15$ 、特に好ましくは $0.02 \sim 0.10$ g / (a + b + c + d + e + f + g) = $0.001 \sim 0.30$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.20$ * a / b = $100 / 0 \sim 0 / 100$ (a + b) / (a + b + c + d + e + f + g) = $0 \sim 0.6$

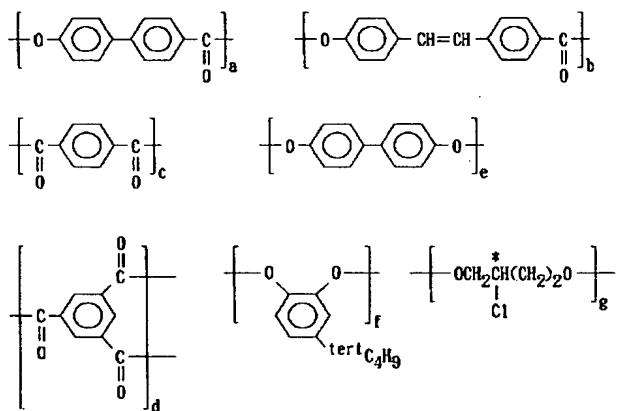
(a, b, c, d, e, f, g は、各々モル組成比を示す)

20 【0128】

【化64】

*

(構造式50)

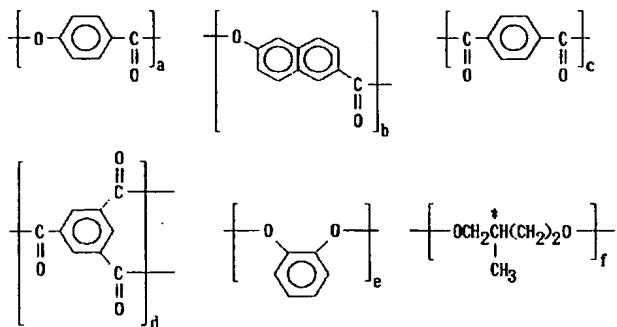
【0129】 $(2e + 2f + 2g) / (2c + 3d) = 40$ 0.90 ~ 1.20、好ましくは $0.95 \sim 1.10$ 、特に好ましくは $1.00 \sim 1.05$ d / (c + d) = $0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.15$ 、特に好ましくは $0.02 \sim 0.10$
g / (a + b + c + d + e + f + g) = $0.001 \sim 0.30$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.20$ a / b = $100 / 0 \sim 0 / 100$ (a + b) / (a + b + c + d + e + f + g) = $0 \sim 0.6$

(a, b, c, d, e, f, g は、各々モル組成比を示す)

【0130】

【化65】

(構造式5-1)



$$[0131] (2e + 2f) / (2c + 3d) = 0.9$$

0~1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好
ましくは1.00~1.05

$d / (c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1

0

$$f / (a+b+c+d+e+f) = 0.001 \sim 0.3*$$

* 0、好ましくは0.005~0.20

$$a/b = 100/0 \sim 0/100$$

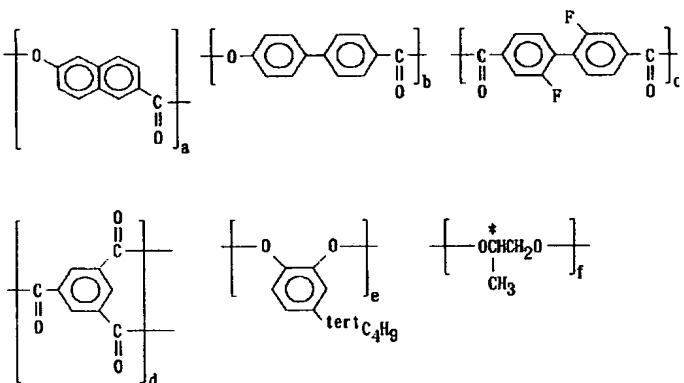
$$(a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$$

(a, b, c, d, e, fは、各々モル組成比を示す)

[0132]

20 [化66]

(構造式5-2)



$$[0133] (2e + 2f) / (2c + 3d) = 0.9$$

0~1.20、好ましくは0.95~1.10、特に好
ましくは1.00~1.05

$d / (c+d) = 0.005 \sim 0.30$ 、好ましくは
0.01~0.15、特に好ましくは0.02~0.1

0

$$f / (a+b+c+d+e+f) = 0.001 \sim 0.3$$

0、好ましくは0.005~0.20

$$a/b = 100/0 \sim 0/100$$

$$(a+b) / (a+b+c+d+e+f) = 0 \sim 0.6$$

(a, b, c, d, e, fは、各々モル組成比を示す)

[0134] 上記の如き液晶性ポリエステルを構成する各構造単位の割合は、その構成により最適値は異なるため一概には言えない。通常、モノオール、ジオールおよ

びカテコールの各構造単位の官能基数の総和とモノカルボン酸、ジカルボン酸およびトリメシン酸の各構造単位の総和の比として0.90~1.20の範囲、好ましく

40 は0.95~1.10の範囲、さらに好ましくは1.00~1.05の範囲である。トリメシン酸構造単位のモノカルボン酸、ジカルボン酸およびトリメシン酸の各構

造単位の総和に占める割合としては、通常0.5~3.0モル%の範囲、好ましくは1.0~1.5モル%の範囲、さらには好ましくは2.0~1.0モル%の範囲である。また

カテコール構造単位のカテコール構造単位とジオール構造単位、モノオール構造単位の総和に占める割合は、通常3.0~1.00モル%の範囲、好ましくは4.0~1.00モル%の範囲である。またヒドロキシカルボン酸

50 構造単位の全構造単位に占める割合としては、0~6.0

モル%の範囲、好ましくは0～50モル%、さらに好ましくは0～40モル%の範囲である。さらに光学活性な基の液晶性ポリエステル中に占める割合としては、通常0.1～30モル%の範囲、好ましくは0.5～20モル%の範囲である。光学活性な基の割合が0.1モル%より少ない場合、ねじれネマチック配向を得ることができない恐れがある。また30モル%より多い場合には、配向保持能が低下する恐れがある。

【0135】上記ねじれネマチック液晶性ポリエステルの合成法は、先に説明したネマチック液晶性ポリエステルと同様、当該分野で公知の重合法、例えば溶融重合法や溶液重合法により合成することができる。

【0136】溶融重合法で合成する場合、例えば所定量のトリメシン酸（構造単位（A）形成モノマー）、カテコール類のアセチル化物（構造単位（B）形成モノマー）、光学活性な基を有する例えばジオール、ジカルボン酸、モノオール、またはモノカルボン酸、その他任意にジカルボン酸（ジカルボン酸構造単位形成モノマー）、ジオールのアセチル化物（ジオール構造単位形成モノマー）、ヒドロキシカルボン酸のアセチル化物（ヒドロキシカルボン酸構造単位形成モノマー）などを高温、常圧下、減圧下または高真空中で共重合させることによって、容易に目的のねじれネマチック液晶性ポリエステルを得ることができる。

【0137】各構造単位を形成するモノマーの仕込み比としては、上記にて説明したようにポリエステル中、トリメシン酸（構造単位（A）形成モノマー）を0.05～1.5mol%、より好ましくは0.10～7.5mol%、特に好ましくは0.20～5mol%、カテコール類（構造単位（B）形成モノマー）を4.5～60mol%、好ましくは6～60mol%、光学活性な基を含むモノマー（例えば、光学活性なジオール、光学活性なジカルボン酸、光学活性なモノオール、光学活性なモノカルボン酸など）を通常0.1mol%～30mol%、好ましくは0.5mol%～20mol%含まれるように設定する。その他の任意成分であるジカルボン酸（ジカルボン酸構造単位形成モノマー）、ジオール（ジオール構造単位形成モノマー）およびヒドロキシカルボン酸（ヒドロキシカルボン酸構造単位形成モノマー）についても同様に、

①モノオール構造単位、ジオール構造単位とカテコール構造単位の官能基数の総和とモノカルボン酸構造単位、ジカルボン酸構造単位とトリメシン酸構造単位の官能基数の総和の比としては、0.90～1.20の範囲、好ましくは0.95～1.10の範囲、特に好ましくは1.00～1.05の範囲、

②トリメシン酸構造単位のモノカルボン酸構造単位、ジカルボン酸構造単位とトリメシン酸構造単位の総和に占める割合は、通常0.5～30モル%の範囲、好ましくは1.0～15モル%の範囲、特に好ましくは2.0～1

0モル%の範囲、

③カテコール構造単位のカテコール構造単位、モノオール構造単位およびジオール構造単位の総和に占める割合は、通常30～100mol%、好ましくは40～100mol%の範囲、

④ヒドロキシカルボン酸構造単位の全構造単位に占める割合としては、通常0～60モル%の範囲、好ましくは0～50モル%の範囲、特に好ましくは0～40モル%の範囲となるように設定する。

10 【0138】重合条件は特に限定されないが、通常、温度150～350℃、好ましくは200～300℃、反応時間は30分以上、好ましくは1時間～20時間程度である。また重合反応を促進させるために、例えば1-メチルイミダゾール、4-ジメチルアミノピリジンなどのアミン、アルカリ金属、Fe、Mn、Ti、Co、Sb、Snなどの金属塩を単独もしくは組み合わせて使用してもよい。またポリエステルの着色を低減させる目的で種々の酸化防止剤を添加しポリエステルを合成することもできる。さらに当該ポリエステルの分子量は、重合時間をコントロールすることにより等により通常の縮合反応同様容易に調整しうる。

20 【0139】ここで液晶性ポリエステルの分子量は、フェノール／テトラクロロエタン混合溶媒（重量比60/40）中、30℃で測定した対数粘度の値が通常0.04～0.4dl/g、より好ましくは0.06～0.3dl/gの範囲、特に好ましくは0.1～0.25dl/gの範囲である。対数粘度が0.05dl/gより小さい場合には、ポリエステルから作成したフィルムの強度が弱くなり、また0.4dl/gより大きい場合は、液晶形成時の粘度が高く、配向性の低下を招き配向に要する時間が長くなり好ましくない。

30 【0140】さらに溶液重合法により本発明に供される液晶性ポリエステルを合成する場合、例えば所定量のトリメシン酸（構造単位（A）形成モノマー）、ジカルボン酸（ジカルボン酸構造単位形成モノマー）、及びヒドロキシカルボン酸（ヒドロキシカルボン酸構造単位形成モノマー）にチオニルクロライド等の塩素化剤を作用させてハライド化合物に変換した後、ピリジンなどの酸受容体の存在化溶媒に溶解したカテコール類、ジオール類

40 を滴下し、室温または加熱下で反応させることにより、容易に目的のポリエステルを得ることができる。各モノマーの仕込み比は、上記溶融重合法と同様であり、トリメシン酸誘導体（構造単位（A）形成モノマー）を0.05～1.5mol%、より好ましくは0.10～7.5mol%、特に好ましくは0.20～5mol%、カテコール類（構造単位（B）形成モノマー）を4.5～60mol%、好ましくは6～60mol%、光学活性な基を含むモノマー（例えば光学活性なジオール、光学活性なジカルボン酸のハライド化合物、光学活性なモノカルボン酸のハライド化合物、光学活性なモノオールなど）を50

通常0.1~30モル1%、好ましくは0.5~20モル1%含まれるように設定する。その他の任意成分であるジカルボン酸（ジカルボン酸構造単位形成モノマー）、ジオール（ジオール構造単位形成モノマー）およびヒドロキシカルボン酸（ヒドロキシカルボン酸構造単位形成モノマー）についても同様に、
 ①モノオール構造単位、ジオール構造単位およびカテコール構造単位の官能基数の総和とモノカルボン酸構造単位、ジカルボン酸構造単位およびトリメシン酸構造単位の官能基数の総和の比としては、0.90~1.20の範囲、好ましくは0.95~1.10の範囲、特に好ましくは1.00~1.05の範囲、
 ②トリメシン酸構造単位のモノカルボン酸構造単位、ジカルボン酸構造単位およびトリメシン酸構造単位の総和に占める割合は、通常0.5~30モル%の範囲、好ましくは1.0~15モル%の範囲、特に好ましくは2.0~10モル%の範囲、
 ③カテコール構造単位のカテコール構造単位、モノオール構造単位およびジオール構造単位の総和に占める割合は、通常30~100モル1%、好ましくは40~100モル1%の範囲、
 ④ヒドロキシカルボン酸構造単位の全構造単位に占める割合としては、通常0~60モル%の範囲、好ましくは0~50モル%の範囲、特に好ましくは0~40モル%の範囲となるように設定する。

【0141】溶液重合する際に用いられる溶媒は特に限定されないが、例えばオージクロロベンゼン、ジクロロエタン、テトラクロロエタンなどのハロゲン系溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン(NMP)などの極性溶媒、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサンなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。また酸受容体としては、特に限定されないが、例えばピリジン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンなどが挙げられる。

【0142】また溶液重合の際の反応条件は特に限定されないが、通常温度50~200℃、好ましくは60~150℃、反応時間は通常1時間以上、好ましくは2時間~10時間程度である。

【0143】上記の如くして得られる液晶性ポリエステルは、液晶状態においてポリエステル自身で均一でモノドメインなねじれネマチック配向をし、かつその配向状態を容易に固定化することができる。なお当該ねじれネマチック液晶性ポリエステルには、必要に応じて上述において説明した光学活性な低分子または高分子化合物を配合しねじれネマチック液晶性組成物として用いることもできる。

【0144】本発明では、以上説明した液晶性ポリエステル、具体的には、

①ネマチック液晶性ポリエステル+光学活性な低分子化合物との組成物、

②ネマチック液晶性ポリエステル+光学活性な高分子化合物との組成物、または

③主鎖中に光学活性な基を有するねじれネマチック液晶性ポリエステル

を以下に説明するフィルム化工程に供される。ここで上記組成物およびねじれネマチック液晶性ポリエステルは、液晶状態において均一でモノドメインなねじれネマチック配向を形成する。さらに液晶状態にある組成物または液晶性ポリエステルを任意の冷却速度にて冷却した際、結晶相への相転移が実質発生しない。すなわち本発明に供される組成物または液晶性ポリエステルは、液晶状態においてはモノドメインなねじれネマチック配向状態を示し、かつ冷却することにより、その配向状態を容易に固定化することができる。ねじれネマチック相の安定した固定化を行うためには、液晶の相系列で見た場合、ねじれネマチック相より低温部に結晶相が存在すると、固定化のために冷却するときに必然的に結晶相を通過することになり、結果的に一度得られたねじれネマチック配向が破壊されてしまう。本発明に供される液晶性ポリエステル、具体的にはネマチック配向性ポリエステルと光学活性な低分子または高分子化合物との組成物、主鎖中に光学活性な基を有するねじれネマチック液晶性ポリエステルは、基本的に液晶状態においてモノドメインなねじれネマチック相を示し、液晶転移温度以下ではガラス状態を呈する。したがって液晶状態における分子配向状態、すなわちねじれネマチック配向状態を液晶転移温度(ガラス転移点)以下に冷却することにより、そのまま保持しうるという特徴を有する。当該特徴を利用することにより新たな光学フィルムを製造することができる。

【0145】当該光学フィルムは、以下に説明する配向基板および各工程を踏み製造することが本発明においては望ましい。

【0146】配向基板としては、具体的にはポリイミド、ポリイミドアミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルファン、ポリスルファン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、フェノール樹脂などのプラスチックフィルム基板、表面にラビング処理が施された上記プラスチックフィルム基板、ラビング処理を施したポリイミド膜あるいはポリビニルアルコール膜を有するガラス基板やプラスチック基板、および表面をスリット状にエッチング加工したアルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、フリンガラスなどのガラス基板など面内の異方性を有しているものが好ましく用いられる。

【0147】本発明の光学フィルムは、上記の如き配向基板上に均一に上述に説明した液晶性ポリエステルを塗

布し、次いで均一配向過程、配向形態の固定化過程を経て得られる。液晶性ポリエステルの配向基板への塗布手段としては、通常、当該ポリエステルを各種溶媒に溶解した溶液状態または該ポリエステルを溶融した溶融状態で行うことができる。製造プロセス上、液晶性ポリエステルを溶媒に溶解した該溶液を用いて塗布する、溶液塗布が望ましい。

【0148】溶液塗布について説明する。本発明の液晶性ポリエステルを溶媒に溶かし、所定濃度の溶液を調製する。フィルムの膜厚（液晶性ポリエステルより形成される層の膜厚）は、該ポリエステルを基板に塗布する段階で決まるため、精密に濃度、塗布膜の膜厚などの制御をする必要がある。

【0149】上記溶媒としては、本発明の液晶性ポリエステルの組成比などによって異なるため一概には言えないが、通常はクロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、フェノール、パラクロロフェノールなどのフェノール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、1,2-ジメトキベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、酢酸エチル、tert-ブチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、トレエチルアミン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ブチロニトリル、二硫化炭素など、およびこれらの混合溶媒、例えばハロゲン化炭化水素類とフェノール類との混合溶媒などが用いられる。

【0150】溶液の濃度は、用いる液晶性ポリエステルの溶解性や最終的に目的とする光学フィルムの膜厚に依存するため一概には言えないが、通常3～50重量%の範囲で使用され、好ましくは7～30重量%の範囲である。

【0151】上記の溶媒を用いて所望の濃度に調製した液晶性ポリエステルの溶液を、次に上述にて説明した配向基板上に塗布する。塗布の方法としては、スピントート法、ロールコート法、ダイコート法、プリント法、浸漬引き上げ法、カーテンコート法などを採用できる。

【0152】塗布後、溶媒を除去し、配向基板上に膜厚の均一な該組成物の層を形成させる。溶媒除去条件は、特に限定されず、溶媒がおむね除去でき、液晶性ポリエステルの層が流動したり、流れ落ちたりさえしなければ良い。通常、室温での乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風の吹き付けなどを利用して溶媒を除去する。

【0153】乾燥した後、通常50℃～300℃、好ま

(40) 78
しくは100℃～260℃の範囲において熱処理を行い、液晶状態において当該液晶性ポリエステルを配向させる。熱処理時間は、使用する液晶性ポリエステルの組成比などによって異なるため一概には言えないが、通常10秒～120分、好ましくは30秒～60分の範囲である。10秒より短い場合、液晶状態において均一配向が不十分となる恐れがある。また120分より長い場合は、生産性が低下する恐れがあり望ましくない。

【0154】上記の如くして、液晶性ポリエステルを液晶状態において配向基板上全面にわたって均一配向を形成させることができる。

【0155】なお、本発明においては上記の熱処理工程において、液晶性ポリエステルを均一配向させるために磁場や電場を利用しても特に構わない。

【0156】熱処理によって形成した均一配向を、次に当該ポリエステルの液晶転移点以下の温度に冷却することにより、該配向の均一性を全く損なわずに固定化することができる。

【0157】上記冷却温度は、液晶転移点以下の温度で20あれば特に制限はない。たとえば液晶転移点より10℃低い温度において冷却することにより、均一な配向を固定化することができる。冷却の手段は、特に制限はなく、熱処理工程における加熱雰囲気中から液晶転移点以下の雰囲気中、例えば室温中に出すだけで固定化される。また、生産の効率を高めるために、空冷、水冷などの強制冷却、除冷を行ってもよい。以上の工程によって、本発明の光学フィルムを得ることができる。

【0158】該光学フィルムの使用形態としては、
①上述の配向基板を該フィルムから剥離して、光学フィルム単体で用いる、
②配向基板上に形成したそのままの状態で用いる、
③配向基板とは異なる別の基板に光学フィルムを積層して用いる、
ということなどが挙げられる。

【0159】フィルム単体として用いる場合には、配向基板を光学フィルムとの界面で、ロールなどを用いて機械的に剥離する方法、構造材料すべてに対する貧溶媒に浸漬した後機械的に剥離する方法、貧溶媒中で超音波をあてて剥離する方法、配向基板と該フィルムとの熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法、配向基板そのもの、または配向基板上の配向膜を溶解除去する方法などによって、フィルム単体を得る。剥離性は、用いる液晶性ポリエステルの組成比などと配向基板との密着性によって異なるため、その系に最も適した方法を採用すべきである。なお光学フィルム単体で光学素子として用いる場合、膜厚によっては自己支持性のないことがあるが、その際には光学性質上好ましい基板、例えばポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリエーテルスルファン、ポリスルファン、ポリアリレート、ポリイミド、アモルファスポリオ

レフィン、トリアセチルセルロースなどのプラスチック基板上に接着剤または粘着剤を介して固定して用いるほうが、光学フィルムの強度、信頼性などのために望ましい。

【0160】次に、配向基板上に形成した状態で光学フィルムを用いる場合について説明する。配向基板が透明で光学的等方であるか、または光学素子として用いる際に該配向基板が当該素子にとって必要な部材である場合には、そのまま目的とする光学素子として使用することができる。

【0161】さらに配向基板上で液晶性ポリエステルを配向固定化して得られた本発明の光学フィルムは、該基板から剥離して、光学用途により適した別の基板上に積層して使用することもできる。すなわち、光学フィルムと配向基板とは異なる別の基板とから少なくとも構成される積層体を例えば光学素子としてTN-LCDなどに組み込むことができる。具体的には次のような方法を探ることができる。

【0162】目的とする光学素子に適した基板（以下、第2の基板という）と配向基板上の光学フィルムとを、例えば接着剤または粘着剤を用いて貼りつける。次いで、配向基板を本発明の光学フィルムとの界面で剥離し、該フィルムを光学素子に適した第2の基板側に転写して光学素子を得ることができる。

【0163】転写に用いられる第2の基板としては、適度な平面性を有するものであれば特に限定されないが、ガラス基板や透明で光学的等方性を有するプラスチックフィルムが好ましく用いられる。かかるプラスチックフィルムの例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルファン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、アモルファスピリオレフィン、トリアセチルセルロース、エポキシ樹脂などを挙げることができる。なかでもポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルファン、トリアセチルセルロースなどが本発明では好ましく用いられる。また光学的に異方性であっても、光学素子にとって必要な部材である場合には、光学的異方性フィルムも第2の基板として用いることができる。光学的異方性フィルムとしては、例えばポリカーボネートやポリスチレンなどのプラスチックフィルムを延伸して得られる位相差フィルム、偏光フィルムなどが挙げられる。

【0164】転写に用いられる第2の基板と、本発明の光学フィルムとを貼り付ける接着剤または粘着剤としては、光学グレードのものが好ましく、アクリル系、エポキシ系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、ゴム系、ウレタン系、およびこれらの混合系などを使用することができる。また接着剤としては、熱硬化型、光硬化型、電子線硬化型などのいずれの接着剤でも光学的等方性を有していれば問題なく使用することができる。本発明の光

学フィルムを光学素子に適した第2の基板への転写は、第2の基板を光学フィルムに接着した後、配向基板を当該フィルムとの界面で剥離することにより行える。剥離方法は、上述でも説明したが、ロールなどを用いて機械的に剥離する方法、貧溶媒中で超音波をあてて剥離する方法、配向基板と光学フィルムとの熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法、配向基板そのものの、または配向基板上の配向膜を溶解除去する方法などを例示することができる。剥離性は、用いる液晶性ポリエステルの組成比などと配向基板との密着性によって異なるため、その系にもっとも適した方法を採用すべきである。

【0165】また本発明の光学フィルムは、表面保護、強度増加、環境信頼性向上などの目的のために透明プラスチックフィルムなどの保護層を設けることもできる。

【0166】さらには当該光学フィルムに偏光板や位相差フィルムなどの他の光学部材と組み合わせて使用することもできる。

【0167】以上説明した本発明の光学フィルムを特徴付ける光学パラメーターとしては、膜厚、面内リターデーション値およびねじれ角を挙げることができる。これら光学パラメーターは、当該フィルムの用途により異なるため一概には言えないが、膜厚としては通常0.1μm～20μmの範囲、好ましくは0.2μm～10μmの範囲、特に好ましくは0.3μm～5μmの範囲である。

【0168】また面内リターデーション値は、550nmの単色光に対して、通常10nm～4000nmの範囲、好ましくは20nm～3500nmの範囲、特に好ましくは30nm～3500nmの範囲である。ここで本発明でいう面内リターデーション値とは、フィルム面内の複屈折率と膜厚との積を意味する。

【0169】さらにねじれ角は、通常0度以上7200度以下（20回転と等価）の範囲、好ましくは0度以上5400度以下（15回転と等価）の範囲、特に好ましくは0度以上3600度以下（10回転と等価）の範囲である。なお本発明の光学フィルムにおいて、当該フィルムを形成する液晶のダイレクターの向きは、フィルム膜厚方向で順次変化している。したがって本発明の光学フィルムで言うねじれ角とは、フィルムの一方の面から他方の面との間で、このダイレクターが回転した角度をねじれ角と定義する。

【0170】以上の如き本発明の光学フィルムは、配向能に優れることは無論のこと、液晶配向のガラス固定化が容易であり、かつ液晶配向状態の保持能力に優れている。したがって高温耐久性を要求される各種光学素子、例えば位相差フィルム、視野角改善用フィルム、色補償フィルム、旋光子フィルム、コレステリック偏光板などの用途に広く用いることができ、その工業的利用価値は非常に大きい。

【0171】

【実施例】以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお、実施例で用いた各分析法は以下の通りである。

(1) 液晶性ポリエステルの組成決定

ポリマーを重水素化クロロホルムまたは重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、400MHzの¹H-NMR（日本電子製JNM-GX400）で測定し決定した。

(2) 対数粘度の測定

ウベローデ型粘度計を用い、フェノール／テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶媒中、30°Cで測定した。

(3) 液晶相系列の決定

DSC(Perkin Elmer DSC-7)測定および光学顕微鏡(オリンパス光学(株)製BH2偏光顕微鏡)観察により決定した。

(4) 屈折率の測定

アッペ屈折計(アタゴ(株)製Type-4)により屈折率を測定した。

(5) 偏光解析

(株)溝尻光学工業製エリプソメーターDVA-36V WLDを用いて行った。

(6) 膜厚測定

SLOAN製SURFACE TEXTURE ANALYSIS SYSTEM Dektak 3030 STを用いた。また、干渉波測定(日本分光(株)製紫外・可視・近赤外分光光度計V-570)と屈折率のデータから膜厚を求める方法も併用した。

【0172】【実施例1】p-アセトキシ安息香酸10.0mmol、テレフタル酸8.8mmol、トリメシン酸8mmol、メチルヒドロキノンジアセテート50mmolおよびカテコールジアセテート50mmolを窒素気流下、275°Cで10時間加熱攪拌しポリエステルを合成した。得られたポリエステルの対数粘度 η_{inh} は0.181d1/gであった。またDSC測定、偏光顕微鏡観察の結果、表1に示すようにTgは110°Cでガラス相を有しており、Tgより高い温度においてはネマチック相を示した。

【0173】このポリエステルと表2に示す光学活性なポリエステルを重量比で95:5の割合で溶融混合して組成物を得た後、当該組成物を濃度15wt%で含むフェノール／テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶媒溶液を調製し、ラビング処理したポリイミド膜を有するガラス上にスピンドル法により塗布した。70°Cのホットプレート上で1時間乾燥した後、210°Cのクリーンオーブン中で30分間熱処理した。その後、オーブンから取り出して自然放冷し、ポリエステルのフィルム1を得た。得られたフィルム1の膜厚は3.8μmであった。また屈折率およびねじれ角を測定した結果、複屈折率 Δn は0.20、リターデーションは760n

m、ねじれ角は240度であった。またガラス基板上に形成されたフィルム1は透明であり、偏光顕微鏡観察により、ねじれネマチック相が固定化されていることが分かった。

【0174】(配向保持能試験)先ずラビングポリイミド膜を介してガラス基板上に形成されたフィルム1の上にポリビニルブチラールシートを重ねて置き、さらにその上からガラス板を重ねてサンプルを作製した。このサンプルを減圧下、80°Cで30分間保持した後、常圧、常温に戻した。その後、8kgf/cm²の加圧下、Tgより20°C高い温度である130°Cで30分間保持した後、常圧、常温に戻した。サンプルを偏光板に挟み、目視観察および偏光顕微鏡観察の結果、フィルム1には配向の乱れが無く、試験前の配向状態が保持されていることが確認された。

【0175】(フィルム1の光学特性評価)ラビングポリイミド膜を介してガラス基板上に形成されたフィルムを用いて、当該フィルムのスーパーツイスティッドネマチック(以下、STNと呼ぶ)液晶表示素子用の色補償効果を次のようにして確認した。

【0176】得られたフィルム1を上面に有するガラス板を第1図に示す配置に従い、1/100デューティー駆動のSTN液晶セルの上面に粘着剤を用いて積層し、さらにその上に偏光板を貼り付けてセルを作製した。

【0177】この際の上下偏光板の方向、上下電極基板のラビング方向、フィルム1の分子の配向方向は第2図に示す通りである。すなわち、液晶セル中での液晶分子のねじれ角は240度、上下偏光板の偏光軸のなす角度は90度、上電極基板のラビング方向とフィルム1の最下面(ラビングポリイミド膜に接している側)における分子の配向方向とのなす角度は90度、下偏光板の偏光軸と下電極基板のラビング方向とのなす角度は約40度、またフィルム1中の分子のねじれ角は液晶セル中の液晶分子とは逆向きの240度となるように配置した。この液晶セルの表示色は、電圧無印加時に黒、電圧印加時には白を表示し、完全な白黒表示が実現できた。以上の結果より、当該フィルム1が色補償効果を有する光学フィルムとして有効であることが確認された。

【0178】【実施例2】p-アセトキシ桂皮酸5.0mmol、2,6-ナタフタレンジカルボン酸8.5mmol、トリメシン酸10mmol、3,5,3',5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノール13mmol、3-クロロカテコールジアセテート8.0mmolおよび(S)-3-メチルアジピン酸7mmolを原料とし、実施例1と同様の方法によりポリエステルを合成した。得られたポリエステルの性状は表1に示す通りであり、対数粘度 η_{inh} は0.140d1/g、Tgは106°Cでガラス相を有しており、Tgより高い温度においてはねじれネマチック相を示した。

【0179】このポリエステルを濃度17wt%で含む

フェノール／テトラクロロエタン（60／40重量比）混合溶媒溶液を調製した。この溶液を用いて、表2に示す条件下でラビングポリイミド膜を介してガラス板上にねじれネマチック配向を固定化したフィルム2を作製した。

【0180】得られたフィルム2を用いて、実施例1と同様に配向保持能試験を行った結果、配向の乱れは観察されず、試験前の配向状態が保持されていることが確認された。

【0181】さらに実施例1と同様にSTN液晶表示素子に対する色補償効果を確認したところ、完全な白黒表示が得られることが判明した。以上のことからフィルム2は色補償効果を有する光学フィルムとして有効であることが確認された。

【0182】〔実施例3～7〕実施例1または2に準じて、表1中のポリエステルを合成し、フィルムを作成した。得られたフィルムについて実施例1、2同様に配向保持能試験、STN液晶表示素子の色補償効果の有無について確認した。その結果を表2に示した。

【0183】〔実施例8〕6-アセトキシ-2-ナフトエ酸100mmol、イソフタル酸40mmol、テレフタル酸45mmol、トリメシン酸10mmol、レゾルシノールジアセテート50mmol、3-tert-ブチルカテコールジアセテート50mmolを原料とし、実施例1と同様の方法によりポリエステルを合成した。得られたポリエステルの対数粘度 η_{inh} は0.140dl/g、Tgは121°Cでガラス相を有しており、Tgより高い温度においてはネマチック相を示した。

【0184】次いで得られたポリエステルと表3に示す光学活性なポリエステルを重量比で98:2の割合で溶融混合して組成物を得た後、当該組成物を濃度20wt%で含むジメチルアセトアミド溶液を調製した。この溶液をラビング処理したポリイミド膜を有するガラス基板上にカーテンコート法により塗布した。塗布した後、70°Cのホットプレート上で1時間乾燥した後、220°Cのクリーンオープン中で30分間熱処理した。その後、オープンから取り出して自然放冷しラビングポリイミド膜を介してガラス基板上にフィルム8を得た。フィルム8の膜厚は4.9μmであった。また屈折率およびねじれ角を測定した結果、複屈折率 Δn は0.22、リターデーションは1080nm、ねじれ角は90度であった。さらに得られたフィルム8は透明であり、偏光顕微鏡観察の結果ねじれネマチック配向が固定化されていることが確認された。

【0185】次いで実施例1と同様にフィルム8の配向保持能試験を行った結果、配向の乱れなど生じることなく、試験前の配向状態が保持されていることが確認された。

【0186】次いでフィルム8の上下に2枚偏光板をパラニコルおよびクロスニコルに配置し、それぞれの透過

スペクトルを測定した。その結果、パラニコルに配置した場合には可視光線領域の広範囲にわたってほぼ0%となり、かつクロスニコルの配置においては約80%の透過率を有していることが判明した（第3図）。以上の結果からフィルム8は、90度旋光子としての特性を有する光学フィルムとして有効であることが確認された。

【0187】〔実施例9〕p-アセトキシ桂皮酸100mmol、テレフタル酸87mmol、1,4-シキロヘキサンジカルボン酸10mmol、トリメシン酸2mmol、3-tert-ブチルカテコールジアセテート95mmol、(S)-2-メチル-1,4-ブタンジオール5mmolを原料とし、実施例1と同様の方法によりポリエステルを合成した。得られたポリエステルは、対数粘度 η_{inh} は0.124、Tgは95°Cでガラス相を有しており、Tgより高い温度においてはねじれネマチック相を示した。

【0188】このポリエステルの濃度17wt%のジメチルホルムアミド溶液を調製した。この溶液を用いて表3に示した条件でラビングポリイミド膜を介してガラス基板上にねじれネマチック配向を固定化したフィルム9を作製した。

【0189】フィルム9の配向保持能試験を実施例1と同様に行ったところ、配向の乱れが無く、試験前の配向状態が保持されていることが確認された。

【0190】またフィルム9について、実施例8と同様にパラニコルおよびクロスニコルに配置して透過スペクトルを測定した。その結果フィルム9は、90度旋光子としての特性を有する光学フィルムとして有効であることが確認された。

【0191】〔実施例10〕実施例1、2に準じて、表1中のポリエステルを合成し、フィルムを作成した。得られたフィルムについて実施例8、9同様に配向保持能試験、90度旋光子として特性の有無について確認した。その結果を表2に示した。

【0192】〔比較例1〕p-アセトキシ安息香酸100mmol、テレフタル酸100mmol、メチルヒドロキノンジアセテート50mmolおよびカテコールジアセテート50mmolを原料とし、実施例1と同様の方法によりポリエステルを合成した。得られたポリエステルの対数粘度 η_{inh} は0.178dl/g、Tgは107°Cでガラス相を有しており、Tgより高い温度においてはネマチック相を示した。

【0193】得られたポリエステルと表2に示した光学活性なポリエステルを重量比96:4の割合で溶融混合して組成物を得た後、当該組成物を濃度15wt%で含むフェノール／テトラクロロエタン（重量比：60/40）混合溶媒溶液を調整した。この溶液をラビング処理したポリイミド膜を有するガラス基板上にスピンドルコート法により塗布した。70°Cホットプレート上で1時間乾燥した後、210°Cのクリーンオープン中で30分間熱

処理した。その後、オープンから取り出して自然放冷し、比較フィルム1を得た。該御フィルムの膜厚は3.7 μmであった。また屈折率、ねじれ角を測定した結果、複屈折率 Δn は0.21、リターデーションは770 nm、ねじれ角は241度であった。またガラス基板上に形成された比較フィルム1は透明であり、偏光顕微鏡観察の結果、ねじれネマチック相が固定化されていることが分かった。比較フィルム1を用いて配向保持能試験を実施例1と同様に行った結果、配向に乱れが生じており、配向保持能が無いことが分かった。

【0194】 【比較例2】実施例2に準じて表1に示すポリエステルを合成した。このポリエステルを用いて、実施例2と同様にねじれネマチック相を固定化した比較フィルム2を作成した。得られた比較フィルム2を用いて配向保持能試験を実施例1と同様に行った結果、配向に乱れが生じており、配向保持能が無いことが分かった。

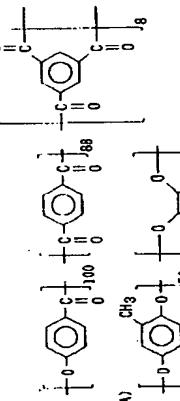
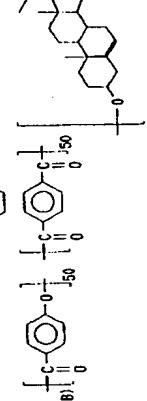
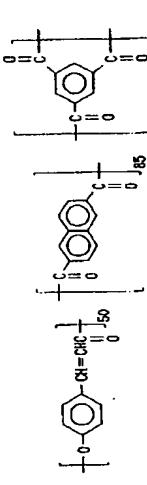
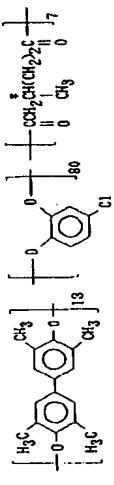
【0195】 【比較例3】実施例1に準じて表1に示すポリエステルを合成した。得られたポリエステルと表3

に示した光学活性なポリエステルを重量比9.8:2の割合で溶融混合して組成物を得た後、当該組成物を濃度20 wt %で含むジメチルアセトアミド溶液を調整した。この溶液を用いて実施例8と同様の方法により、ねじれネマチック相を固定化した比較フィルム3を得た。得られた比較フィルム3を用いて実施例1と同様に配向保持能試験を行った結果、配向に乱れが生じており、配向保持能が無いことが分かった。

【0196】 【比較例4】実施例2に準じて表1に示すポリエステルを合成した。次いで、得られたポリエステルを濃度17 wt %で含むジメチルホルムアミド溶液を調製した。この溶液を用いて、実施例9と同様の方法により比較フィルム4を作製した。得られた比較フィルム4を用いて実施例1と同様に配向保持能試験を行った結果、配向に乱れが生じており、配向保持能が無いことが分かった。

【0197】

【表1】

実施 例	液晶性ポリエステル	η_{inh} (dl/g)	T_g (°C)	相系列	(A:B) (wt/wt)	熱処理条件	物理 性質		配向保持試験 結果 (%)
							ねじれ角 (deg)	試験温度 (°C)	
1	(A)  (B) 	0.181	110	I-N	-	95:5 ガラス 基板	210×30	3.8	240
2	 	0.140	105	I-N*	100:0 ガラス 基板	210×30	4.0	242	◎

実験 例	液晶性ポリエスチル	η_{inh} (dl/g)	Tg (°C)	用系剤 (A/B)	相成比 (A/B)	熱処理条件 (°C × sin) (μm)	屈折率 (n _d - n ₀)	ねじれ角 (deg)	色調 記号	配向保持試験 結果 (℃)
3		0.250	107	I → N	-	91:9 ジエチルアミン 200×25	3.5	239	◎	127 ◎
4		0.207	123	I → S	-	88:12 ガラス 基板 220×15	3.7	245	◎	145 ◎

三
三

実験番号	溶媒性ガリエスチル	T_g (°C)	相系列	組成比 (A:B)	熱處理条件 (C-Tail) (μm)	試験結果	
						耐衝撃性	引張強度 (kg/mm²)
5	(A)	114	1-N- -S	0.150	1.4	84.6	Fuji F 7.64
5	(B)	-	-	0.100	1.20	220×10	4.2
5	(C)	-	-	0.088	1.20	240	0
6	(A)	134	◎	0.185	0.5	1-N- -S	134
6	(B)	243	◎	0.185	0.5	ガラス	115
6	(C)	243	◎	0.185	0.5	板	115

[0200]

【表4】

40

【0201】
【表5】

実験 番号	液晶性ポリエチル	η_{inh} (dl/g)	T_g (°C)	相系列	組成 (A:B) (wt/wt)	熱処理条件 (C×ain) (wt) (wt)	耐候性 評定 (dE) (ΔE)	色調 △E _{uv}	配向性状試験 結果 (%)	結晶 温度 (°C)
7		0.150	132	104	1→N*	100:0 K477446	205×15	3.8	24	④ 124
10		0.132	104	1→N*	100:0 K477446	205×15	3.8	24	④ 124	④ 124
20		0.132	104	1→N*	100:0 K477446	205×15	3.8	24	④ 124	④ 124
30		0.132	104	1→N*	100:0 K477446	205×15	3.8	24	④ 124	④ 124

比較 例 番号	液晶性ポリエーテル	Tg ($^{\circ}$ C)		相承列 (A:D)	屈折率比 (n _D / n _A)	熱処理条件 ($^{\circ}$ C × min) (deg)	耐 熱 性 能 試験 結果	色調 評定	耐 候 外 保 持 試 驗 ($^{\circ}$ C)
		T _m ($^{\circ}$ C)	T _d ($^{\circ}$ C)						
1	(A)	0.178	107	I → N	—	—	—	—	—
	(B)	96.4	210 × 30	ガラス	21.1	3.7	211	◎	127
2	(A)	0.142	104	I → N*	100:0	ガラス	210 × 30	3.9	240
	(B)	124	—	基板	—	—	—	—	—

【0202】

40 【表6】

実 験 所	液晶性ポリエステル	η_{inh} (dl/g)	T_g (°C)	相系列	組成比 (A/B)	熱處理条件 (°C × min) (ura)	融点 (deg)	ねじれ角 (deg)	屈折率 (nD ₂₀)	配向保持試験 温度範囲 (°C)
8	(A)	0.100	140	121 → N	0.40	121 → S	-	-	-	-
8	(B)	0.50	140	121 → N	0.40	121 → S	-	-	-	-
9		0.124	85 → S	100.0	100.0	200 × 20	5.2	92	◎	115
9		0.124	85 → S	100.0	100.0	200 × 20	5.2	92	◎	115

実例 番号	液晶性ポリニスチル	η_{inh} (dl·g)	T _G (°C)	相系列 (A:B)	組成比 (A:B)	熱処理条件 (°C:時間) (min)	融点 (°C)	軟化点 (°C)	延伸性 (%)	延伸温度 (°C)	延伸倍率 (%/min)	延伸倍率 ($\times 10^3$)	延伸試験 結果
10	(A)	0.162	116	1→N	0.5	0.162 116 1→N	-	-	-	-	-	-	-
	(B)	99:1 ガラス 基板	220×10	4.2	88	90	135	◎	100	100	100	100	100

実施 例	液晶性ポリニスチル	η_{inh} (dl/g)	Tg (°C)	相系列	粘度 (A:B)	熱処理条件 (°C × min)	堅度 (kg)	ねじれ角 (deg)	延伸性 (%)	耐油性試験 試験温度 (°C)
1.1	(A)	0.45	118	I → N	-	-	-	-	-	-
1.1	(B)	0.10	96.4	I → I ₁	205 × 15	4.6	89	◎	138	◎
1.2	(C)	0.251	107	I → N	-	-	-	-	-	-
1.2	(D)	0.38	98.2	ガラス 基質	220 × 10	4.0	90	◎	121	◎

【0205】

40 【表9】

実施例	液晶性ポリエスチル	η_{inh} (dl/g)	T_g (°C)	組成比 (A/B)	熱処理条件 (°C × min)	屈折率 (d _{1.5})	ねじれ角 屈折率 試験温度 (°C)	配向保持試験 結果	
								屈折率 (d _{1.5})	ねじれ角 屈折率 試験温度 (°C)
1.3		0.155	94	I → N [*] 100:0	200×30	4.9	91	◎	114 ◎
1.4		0.188	102	I → N [*] 100:0	220×15	4.8	92	◎	122 ◎

【0206】

40 【表10】

比較 例	液晶性ポリエスチル	η_{inh} (dl/g)	Tg (°C)	相系列	組成比 (A:B)	熱処理条件 (CC×min) (μm)	膜厚 (μm)	ねじれ角 (deg)	配向保持試験 結果 (°C)
								基層	ガラス
3		0.139	118	I → N	-	-	-	138	x
4		0.125	92	I → N*	100:0	200×15	4.8	90	◎
								113	x

【0207】1) 表中、構造単位わきの数字はモル組成比を表す。

2) 相系列において、I ; 等方相、N ; ネマティック相、N* ; ねじれネマティック相、g ; ガラス相を表す。

3) 色補償効果において、◎はその効果が得られたことを表す。

4) 旋光性において、◎はその効果が得られたことを表す。

5) 配向保持試験は、Tgより20°C高い温度において、8kgf/cm²の加圧下、30分間保持した後の

40 配向状態の乱れを目視観察した結果を表す。

◎ ; 配向が保持されていた。

x ; 配向が乱れていた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で用いて液晶セルの断面図を示す。ただし各層を貼り合わせるために用いた粘着剤の層は省略してある。

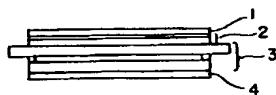
【図2】本発明の実施例で用いた液晶セルを構成する材料の各軸の相互の関係を示す。

【図3】本発明の実施例8のパラニコル下およびクロスニコル下における透過スペクトルを示す。

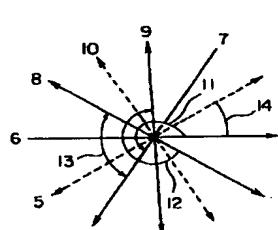
【符号の説明】

- 1 上偏光板
- 2 色補償板（光学フィルムと基板）
- 3 液晶セル
- 4 下偏光板
- 5 下偏光板の偏光軸方向
- 6 液晶セルの下電極基板のラビング方向
- 7 液晶セルの上電極基板のラビング方向

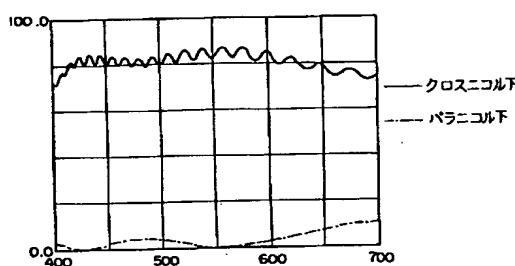
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.6
// C08L 67/00

識別記号

F I
C08L 67/00